

**Strukturuntersuchungen
an Halogenokomplexen des dreiwertigen
Thalliums**

von
Heinz Jörg Rath
aus
Nürnberg

Strukturuntersuchungen an Halogenokomplexen des dreiwertigen Thalliums

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Heinz Jörg Rath

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 7. Februar 1972

Dekan: Professor Dr. K. Jacobs
1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. G. Thiele
2. Berichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1969 bis November 1971 am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Thiele möchte ich für die wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit danken.

Herrn Professor Dr. K. Brodersen danke ich für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	4
2. Literaturüberblick	7
3. Präparative Untersuchungen an valenz- gemischten Thalliumchloriden	11
3.1. Problemstellung	11
3.2. Untersuchungen an $TlCl_2$	12
3.3. Untersuchungen an Tl_2Cl_3	15
3.3.1. Versuche zur Herstellung einheitlicher Reaktionsprodukte	15
3.3.2. Charakterisierung der Reaktionsprodukte	16
4. Strukturbestimmung von Tl_4Cl_6 -Nadeln	19
4.1. Elementarzelle und Raumgruppe	19
4.2. Versuch einer Strukturbestimmung mit geschätzten Filmdaten	20
4.3. Strukturbestimmung mit Meßdaten vom Einkristalldiffraktometer	23
4.4. Diskussion der Struktur	27
5. Strukturuntersuchung am Trans-bis(äthy- lendiamin)-dichloro-cobalt(III)-tetra- chlorothallat(III)	31
5.1. Darstellung und Eigenschaften	31
5.2. Strukturbestimmung	32
5.3. Diskussion der Struktur	35
5.4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen	38

6.	Strukturaufklärung am $\text{Rb}_2[\text{TlCl}_5\text{OH}_2]$	44
6.1.	Darstellung und Eigenschaften	44
6.2.	Strukturbestimmung	45
6.2.1.	Elementarzelle und Raumgruppe	45
6.2.2.	Bestimmung der Parameter	46
6.3.	Diskussion der Struktur	48
7.	Experimenteller Teil	51
7.1.	Analysen der Verbindungen	51
7.2.	Aufnahme des IR-Spektrums	52
7.3.	Röntgenographischer Teil	52
7.3.1.	Herstellung und Auswertung von Pulver- aufnahmen	52
7.3.2.	Zusammenstellung der Pulverdiagramme	53
7.3.3.	Einkristallaufnahmen	57
7.4.	Aufstellung der Rechenprogramme	71
8.	Literaturverzeichnis	72

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden als Beitrag zur Strukturchemie der Halogenokomplexe des Thalliums präparative, röntgenographische und IR-spektroskopische Untersuchungen an valenzgemischten Chlorothallaten durchgeführt.

Bei der Umsetzung von TlCl_3 mit TlCl in polaren Lösungsmitteln wurden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen fünf unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten, die meist als Kristallgemische auftraten und deshalb mikroskopisch voneinander getrennt werden mußten.

1. Weiße Nadeln von TlCl_2 , die immer durch erhebliche Aufwachsungen von $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verunreinigt und daher für eine röntgenographische Strukturbestimmung ungeeignet waren.
2. Zitronengelbe Kristallblättchen der Zusammensetzung $\text{TlCl}_{1.5} = \text{Tl}_3[\text{TlCl}_6]$. Bereits unter den geringsten mechanischen Beanspruchungen werden die extrem dünnen Blättchen deformiert, sodaß sofort zusätzliche Reflexe infolge Verzwillingung auf den Beugungsdiagrammen erscheinen. Da senkrecht zur Blättchenebene eine extrem große Gitterkonstante von ca. $54 \text{ \AA}$ beobachtet wurde, erschienen Röntgenstrukturuntersuchungen dieser Phase nur mit speziellen Hilfsmitteln der Kleinwinkeldiffraktometrie möglich.
3. Gelbe Kristallnadeln der Zusammensetzung $\text{TlCl}_{1.5}$ entstanden bei Kristallisationsversuchen neben den beschriebenen gelben Kristallblättchen im Druckrohr bei ca. 180°C . Sie konnten mikroskopisch abgetrennt werden.

Ausgangspunkt für eine Röntgenstrukturanalyse waren visuell geschätzte Filmdaten, später wurden auch Meßergeb-

nisse eines automatischen Einkristalldiffraktometers herangezogen. Die Verbindung kristallisiert rhombisch ($a = 14.748 \text{ \AA}$, $b = 25.087 \text{ \AA}$, $c = 12.676 \text{ \AA}$) in der Raumgruppe $Pc2_1n$ mit 64 Thalliumatomen in der Elementarzelle. Sechzehn der Thalliumatome sind oktaedrisch durch sechs Chloratome in Abständen zwischen $2.30 \text{ \AA}$ und $2.70 \text{ \AA}$ koordiniert. Die restlichen Thalliumatome besetzen Lücken zwischen den Oktaedern, sie besitzen im Mittel acht Chlornachbarn im Abstand zwischen $3.10 \text{ \AA}$ und $4.10 \text{ \AA}$. Damit konnte die in der Literatur übliche Beschreibung des $TlCl_{1.5}$ als Tri-thallium(I)-hexachlorothallat(III) röntgenographisch bestätigt werden.

4. Farblose Kristallblättchen, deren analytische Untersuchung reproduzierbar einen höheren Chlorwert lieferte als der Zusammensetzung $TlCl_{1.5}$ entspricht. Der Mittelwert mehrerer Bestimmungen lag bei $TlCl_{1.56}$. Orientierende Einkristalluntersuchungen ergaben, daß die Verbindung monoklin ($a = 7.63 \text{ \AA}$, $b = 10.37 \text{ \AA}$, $c = 9.12 \text{ \AA}$, $\beta = 104.8^\circ$) in der Raumgruppe $P2_1/a$ kristallisiert.
5. Farblose Kristallnadeln wurden in sehr geringen Mengen im Gemisch mit den vorstehend beschriebenen farblosen Kristallblättchen erhalten. Eine Analyse konnte nicht vorgenommen werden, jedoch gelang eine röntgenographische Charakterisierung mit Hilfe von Einkristalldaten. Die Kristalle zeigen monokline Symmetrie ($a = 14.90 \text{ \AA}$, $b = 10.29 \text{ \AA}$, $c = 9.35 \text{ \AA}$, $\beta = 101^\circ$).

Das Auftreten der Kristallgemische verschiedener Phasen im System $TlCl-TlCl_3$ erklärt, daß alle in der Literatur be-

schriebenen Versuche zur Deutung der Schwingungsspektren scheitern mußten. Eine vollständige Beschreibung der Bindungsverhältnisse in valenzgemischten Thalliumhalogeniden wird erst nach Ausführung der Röntgenstrukturanalysen aller Phasen möglich sein.

In einem 2. Teil der Arbeit wurden vollständige Strukturbestimmungen an zwei Chlorokomplexen des Tl(III) ausgeführt, um gesicherte Daten für die Tl-Cl-Bindung zu erhalten, die bisher in der Literatur nicht zu finden waren. Das $\text{trans-[CoCl}_2(\text{en})_2\text{] [TlCl}_4\text{]}$ kristallisiert monoklin ($a = 6.19 \text{ \AA}$, $b = 19.23 \text{ \AA}$, $c = 6.51 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, $z = 2$) in der Raumgruppe $P2_1/m$. Es ist aus dem isolierten, pseudooktaedrischen Kation $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ und dem tetraedrischen Anion $[\text{TlCl}_4]^-$ aufgebaut. Das $[\text{TlCl}_4]^-$ besitzt die Punktsymmetrie C_2 ; es liegen ein stark verkürzter ($\text{Tl-Cl} = 2.32 \text{ \AA}$) und drei fast gleichlange ($2.42 \text{ \AA}$) Tl-Cl-Abstände vor. Der kurze Abstand entspricht dem für ungestörte TlCl_4^- -Anionen anzunehmenden Wert, da die drei restlichen Chlornachbarn durch $\text{Cl}\cdots\text{H-N}$ -Brücken zusätzliche Bindungen zu den komplexen Kationen besitzen. Die gefundene Struktur und die Literaturangaben ließen eine befriedigende Zuordnung des IR-Spektrums zu.

In der Struktur des $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen diskrete $[\text{TlCl}_5\text{OH}_2]^-$ -Koordinationsoktaeder vor mit Tl-Cl-Abständen zwischen $2.48 \text{ \AA}$ und $2.50 \text{ \AA}$. Die Alkalikationen sind von einem verzerrten Polyeder aus 10 Chlorionen und 2 H_2O -Molekülen umgeben. Sechs der Chlorionen und die beiden H_2O -Moleküle bilden einen verzerrten Kubus um das Rb^+ , vor dessen vier Seitenflächen jeweils Chlorionen liegen.

1. Einleitung

Die Chemie des trivalenten Thalliums in wässriger Lösung wurde bereits um die Jahrhundertwende eingehend von MEYER¹⁾ sowie von PRATT²⁾ bearbeitet. Dabei wurden zahlreiche Komplexverbindungen, insbesondere die Alkalihalogenothallate(III), hergestellt und untersucht. Frühzeitig wurde auch bekannt, daß die bei der Umsetzung von $TlCl_3$ mit $TlCl$ entstehenden Präparate zu dieser Verbindungsklasse zu rechnen sind, da sie als Thallium(I)-chlorothallate(III) zu formulieren sind.

Nachdem die Methoden der Röntgenstrukturanalyse verbessert wurden, sind im Laufe der letzten Jahrzehnte einige Strukturen über Halogenothallate bekannt geworden. WATANABE, ATOIJ und OKAZAKI³⁾ stellten bei der Strukturaufklärung des Hexaammin-cobalt(III)-hexachlorothallat(III) fest, daß im Kristallverband isolierte, oktaedrische $[TlCl_6]^{3-}$ -Anionen vorliegen. Das entsprechende $[Co(NH_3)_6][TlBr_6]$ ist dem $[Co(NH_3)_6][TlCl_6]$ isomorph. So kann allgemein als sicher angenommen werden, daß bei Vorliegen von sechs gleichen Liganden in isolierten Koordinationspolyedern das Tl(III) oktaedrisch koordiniert ist.

Auch im Anion $[Tl_2Cl_9]^{3-}$ liegen zwei $TlCl_6$ -Oktaeder vor, die über eine gemeinsame Fläche verknüpft sind⁴⁾.

Wird das Thallium-Halogen-Verhältnis gleich 1 : 4 oder geringer, so sind keine sicheren Voraussagen über die wahre Koordinationszahl des Thalliums mehr möglich.

Exakte Röntgenstrukturuntersuchungen wurden bisher nur

für die Verbindungen $\text{Me}^{\text{I}}\text{TlF}_4$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$)⁵⁾, und Tl_2Br_4 ⁶⁾ bekannt. Die Fluorverbindungen kristallisieren in einer verzerrten Variante des Fluorittyps; Thallium besitzt also die Koordinationszahl acht. Das valenzgemischte Tl_2Br_4 enthält strukturell ungleichwertige Thalliumionen mit den Koordinationszahlen vier und acht; die Verbindung ist demnach als $\text{Tl} [\text{TlBr}_4]$ zu formulieren.

Zweifelhafte Strukturuntersuchungen liegen für die Alkalitetrabromo- bzw. -tetrajodothallate(III) der allgemeinen Zusammensetzungen MeTlX_4 , $\text{MeTlX}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MeTlX}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{J}$)⁷⁾⁸⁾ vor. Sie wurden lediglich mit zweidimensionalen Daten unterkommen, d.h. die Strukturen werden durch Projektionen bzw. durch Vergleich der Pulverdiagramme bestimmt. Ein derartiges Verfahren ist äußerst fraglich, da eine Projektion nur selten die wahre Koordination erkennen läßt. Es wurde auf eine quadratisch planare Ligandenanordnung geschlossen, und unter dem Einfluß dieser Ergebnisse gelang eine Deutung der Kernquadrupolspektren. Im Gegensatz dazu interpretierte SPIRO⁹⁾ die Raman- und IR-Spektren dieser Verbindungen dahingehend, daß eine tetraedrische Koordination des Thalliumatoms vorliegen sollte.

Eine gleiche Ligandenanordnung um das Thallium wurde auch für Salze der Tetrahalogenothallatanionen mit großvolumigen Kationen z.B. $[\text{NR}_4]^+$, $[\text{CR}_3]^+$ ($\text{R} = \text{Alkyl- oder Aryl- gruppierung}$) auf Grund von Raman- und IR-Spektren angenommen¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾, obwohl hier ebenfalls keine vollständige Röntgenstrukturanalyse vorliegt.

Es erschien daher lohnend die Struktur einer Verbindung röntgenographisch zu bestimmen, die auf Grund ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung das Ion $[\text{TlCl}_4]^-$ enthalten sollte, um eine Klärung der Bindungsverhältnisse zu erreichen.

Bei valenzgemischten Thalliumhalogeniden, z.B. TlX_2 und Tl_4X_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ist das unterschiedliche Koordinationsverhalten der beiden Oxydationsstufen des Thalliums zu beobachten⁶⁾. Zwar bevorzugt Tl^+ die Koordinationszahl acht, es wurden aber auch schon andere Koordinationspolyeder beschrieben¹³⁾¹⁴⁾. Die Problematik der Ligandenkonfiguration für das Tl^{3+} -Ion wurde bereits oben angedeutet. Die Thallium(I)-chlorothallate(III) sind intensiv gelb gefärbt, sodaß auf eine leichte Ladungsübertragung zwischen den Thalliumatomen in diesen Verbindungen zu schließen ist. Auf Grund dieser Tatsachen erschien es interessant, eine Strukturbestimmung zu versuchen.

2. Literaturüberblick.

Valenzgemischte Thalliumchlorokomplexe entstehen bei der Umsetzung von TlCl mit wässrigen TlCl_3 -Lösungen¹⁾¹⁵⁾, oder bei der direkten Chlorierung von TlCl in wässriger Suspension mit Cl_2 . Hierbei wurden von verschiedenen Autoren¹⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ die Verbindungen TlCl_2 und Tl_2Cl_3 isoliert, die Angaben zur analytischen Zusammensetzung sind jedoch mit Vorsicht zu genießen, da thermoanalytische Untersuchungen des Systems TlCl - TlCl_3 das Vorliegen eines breiteren Phasengebietes um die Zusammensetzungen TlCl_2 und Tl_2Cl_3 ¹⁸⁾ ergaben. Bei der Interpretation von Tl-NMR-Spektren (^{205}Tl und ^{203}Tl) dieser Verbindungen haben ROWLAND und BROMBERG¹⁹⁾ die Resonanzabsorptionen dem Tl(I)- und Tl(III)-Zustand zugeordnet. Dieses Ergebnis stützt die bereits früher auf Grund der Zusammensetzung, der IR-Spektren und des magnetischen Verhaltens geäußerte Vermutung, daß die beiden Chlorothallate als Komplexe $\text{Tl}[\text{TlCl}_4]$ bzw. $\text{Tl}_3[\text{TlCl}_6]$ zu formulieren sind¹⁶⁾²⁰⁾²¹⁾. Eine Strukturbestimmung von Tl_4Cl_6 wurde bereits von HÄGG und JERSLEV²²⁾ versucht, hierbei wurde von den Autoren eine hexagonale Elementarzelle ($a = 14.3 \text{ \AA}$, $c = 25.1 \text{ \AA}$), Raumgruppe $D_{3d}^2 = C_{31c}$, die 64 Thalliumatome enthält, gefunden. Auf Grund der Größe der Elementarzelle und der schlechten Qualität der Aufnahmen wurden die Versuche zur Strukturbestimmung aufgegeben, sodaß die Strukturen von Tl_2Cl_4 und Tl_4Cl_6 bisher noch unbekannt blieben. Von der entsprechenden Bromverbindung TlBr_2 ist die Struktur untersucht wor-

den. HAZELL⁶⁾ konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß das nadelförmige Tl(I)-tetrabromothallat(III) orthorhombisch ($a = 8.02 \text{ \AA}$, $b = 10.35 \text{ \AA}$, $c = 10.45 \text{ \AA}$, $z = 8$ Formeleinheiten TlBr_2 , Raumgruppe $\text{Pnna} = D_{2h}^6$) kristallisiert und dem Ga_2Cl_4 ²³⁾ isomorph ist. Die Struktur setzt sich aus $[\text{TlBr}_4]^-$ -Tetraedern und Tl^+ -Ionen zusammen, wobei das Tl(I) durch acht Bromatome von sechs verschiedenen Tetraedern in Form eines irregulären Dodekaeders koordiniert ist.

Unter dem Blickwinkel einer Struktursystematik müssen die valenzgemischten Thalliumhalogenide mit den Halogenothallaten(III) und einwertigen Kationen verglichen werden. Die entsprechenden Chlorothallate und Bromothallate der Alkalimetalle sind von verschiedenen Autoren um die Jahrhundertwende beschrieben worden. In einer ersten Strukturbestimmung des $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 7/8\text{H}_2\text{O}$ haben HOARD und GOLDSTEIN²⁴⁾ eine oktaedrische Konfiguration der Liganden um das Tl(III) gefunden. Die Ergebnisse dieser nur mit 33 Reflexen durchgeführten Röntgenstrukturanalysen wurden von BARROWCLIFFE, BEATTIE, DAY und LIVINGSTON²⁵⁾ in Frage gestellt, da sie nicht mit den spektroskopischen Daten in Einklang zu bringen sind.

Im Gegensatz dazu stimmen für den Komplex $\text{Cs}_3[\text{Tl}_2\text{Cl}_9]$ die Ergebnisse der Strukturbestimmung⁴⁾ und das Einkristall-Ramanspektrum gut überein²⁶⁾. Jedes Tl(III) ist oktaedrisch koordiniert, wobei beide Oktaeder über eine gemeinsame Fläche verknüpft sind.

Es besteht kein Zweifel daran, daß in den Komplexen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$

$[\text{TlCl}_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{TlCl}_6]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2][\text{TlCl}_6]$ die Gruppierung TlX_6^{3-} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) vorliegt ³⁾²⁷⁾ .

Alle drei Verbindungen kristallisieren kubisch. Sie bestehen aus den oktaedrischen Komplexionen, die einen dem NaCl -Gitter gleichen Aufbau ergeben. Ebenso wird in der Struktur des $\text{Cs}_2[\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)]$ für das $[\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ -Ion eine oktaedrische Anordnung der Liganden gefunden ²⁸⁾ . $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert orthorhombisch ($a = 14.36 \text{ \AA}$, $b = 10.61 \text{ \AA}$, $c = 7.38 \text{ \AA}$, $z = 4$ Formeleinheiten) in der Raumgruppe $\text{Pnma} = \text{D}_{2h}^{16}$.

Mit großvolumigen Kationen wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ ⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾ sind verhältnismäßig stabile Komplexe der Zusammensetzung M TlX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) zu erhalten.

An Hand von Einkristallaufnahmen des Tetraphenylarsonium-tetrachlorothallat(III) ²⁹⁾ konnte gezeigt werden, daß die tetragonal kristallisierende ($a = 13.3 \text{ \AA}$, $c = 7.19 \text{ \AA}$) Verbindung dem $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{FeCl}_4]$ isomorph ist ³⁰⁾ . Da letztere Verbindung das tetraedrische $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anion enthält, zogen die Autoren den Schluß, daß $[\text{TlCl}_4]^-$ ebenfalls tetraedrisch gebaut ist.

WATANABE, SAITO, SHIONO und ATOIJ ⁷⁾ haben die Strukturen der Alkalibromothallate $\text{K}[\text{TlBr}_4(\text{OH}_2)_2]$, $\text{NH}_4[\text{TlBr}_4(\text{OH}_2)_2]$, $\text{Rb}[\text{TlBr}_4(\text{OH}_2)_2]$, $\text{Cs}[\text{TlBr}_4]$ und $\text{Cs}[\text{TlJ}_4]$ untersucht. Die Komplexsalze kristallisieren kubisch in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{c} = \text{O}_h^6$ mit 24 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Thallium(III) ist nach den Angaben der Autoren quadratisch planar von vier Halogenliganden koordiniert. Die Wassermoleküle liegen bei $\text{K}[\text{TlBr}_4(\text{OH}_2)_2]$ und $\text{NH}_4[\text{TlBr}_4(\text{OH}_2)_2]$ ober- und unterhalb des

Quadrats und erzeugen auf diese Weise um das Thalliumatom ein oktaedrisches, transkonfiguriertes $[\text{TlBr}_4(\text{OH}_2)_2]^-$ -Anion. In CsTlBr_4 und CsTlJ_4 sollte nur ein planares Quadrat von Brom- bzw. Jodatomen vorliegen. SPIRO⁹⁾ konnte jedoch durch Vergleich des Ramanspektrums des CsTlBr_4 mit dem des $\text{Tl}[\text{TlBr}_4]$, das eindeutig den TlBr_4 -Tetraeder enthält, zeigen, daß das $\text{Tl}(\text{III})$ nicht quadratisch planar sondern wahrscheinlich tetraedrisch von vier Bromatomen koordiniert ist.

Zur Vermessung von Kernquadrupolspektren des Jods wurden von KASHIWAGI, NAKAMURA und KUBO⁸⁾ die Verbindungen des Typs $\text{Me}[\text{TlJ}_4]$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{NH}_4$) und $\text{Me}[\text{TlJ}_4(\text{OH}_2)_2]$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) synthetisiert. Auf Grund von Pulverdiagrammen stellten die genannten Autoren eine Isomorphiebeziehung zum CsTlBr_4 und $\text{K}[\text{TlBr}_4(\text{OH}_2)_2]$ fest. Daher zogen die Autoren den Schluß, daß die kubisch in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$ kristallisierenden Komplexe eine quadratisch planare Koordination von Jodatomen um $\text{Tl}(\text{III})$ besitzen sollten. Im Gegensatz dazu steht eine vollständige Strukturbestimmung des $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{TlJ}_4] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ von DREW, LEWIS und WALTON³¹⁾. Die monoklin kristallisierende Verbindung ($a = 8.861 \text{ \AA}$, $b = 14.816 \text{ \AA}$, $c = 14.485 \text{ \AA}$, $\beta = 94.5^\circ$, $z = 4$, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$) enthält $[\text{TlJ}_4]^-$ -Tetraeder als Anionen. Ramanspektroskopische Daten bestätigen dieses Ergebnis.

3. Präparative Untersuchungen an valenzgemischten Thalliumchloriden.

3.1. Problemstellung.

Wie bereits im Literaturüberblick erwähnt bilden sich valenzgemischte Thalliumchlorokomplexe in wässriger Lösung bei der Symproportionierung von TlCl mit TlCl_3 oder bei der Oxydation von TlCl mit elementarem Chlor¹⁶⁾¹⁷⁾.

Bei der ersten Reaktion entstehen nach Literaturangaben je nach dem Verhältnis $\text{Tl(I)}/\text{Tl(III)}$ die Verbindungen TlCl_2 bzw. Tl_2Cl_3 . Es war zu untersuchen, ob weitere Phasen im System Thallium/Chlor unter diesen Bedingungen gebildet werden, da bei thermoanalytischen Untersuchungen Verbindungen mit schwankenden Thallium/Chlor-Verhältnissen gefunden wurden¹⁸⁾. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich entweder mit der Annahme des Auftretens von Phasenbreiten um die Zusammensetzungen $\text{TlCl}_{1.5}$ und TlCl_2 oder mit dem Vorliegen weiterer definierter Phasen bisher unbekannter Stöchiometrie erklären. Es sollte deshalb versucht werden, die bei der Umsetzung von TlCl mit TlCl_3 entstehenden Phasen in kristalliner, einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten und röntgenographisch zu charakterisieren.

Da bereits orientierende Versuche zeigten, daß die in Frage kommenden Verbindungen außergewöhnlich linienreiche und komplizierte Pulverdiagramme besitzen, mußte das Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen auf Versuche zur Herstellung

von Einkristallen gerichtet werden. Nur so kann auf das Vorliegen von sauberen, einheitlich zusammengesetzten Phasen geschlossen werden, da alle anderen zur Verfügung stehenden Methoden z.B. IR-Spektroskopie keine sicheren Aussagen über die Menge an Verunreinigung gestatten.

3.2. Untersuchungen an TlCl_2 .

In Übereinstimmung mit den Angaben von BENRATH¹⁶⁾ kristallisiert aus der bei der Umsetzung von hochkonzentrierten TlCl_3 -Lösungen (Konzentration: ca. 9 - 10 Mol TlCl_3 /l) mit wenig festem TlCl (ca. 2×10^{-3} Mol TlCl) entstandenen Lösung weiße Nadeln von TlCl_2 aus. Eine mikroskopische Untersuchung der Kristalle zeigt das Vorliegen von sehr starken Seitenaufwachsungen durch Verunreinigungen und außerdem Verzwilligung. Sie sind deshalb für Einkristalluntersuchungen nicht geeignet; außerdem zersetzen sich die Nadeln langsam unter Einfluß von Luft und Feuchtigkeit. Dieser Effekt wird wahrscheinlich von $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Aufwachsungen auf den Kristallen verursacht, da auch keine einheitlichen Analysen der Produkte zu erhalten waren.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von TlCl_2 wurde von LAMY³²⁾ beschrieben. Dabei wird Thalliummetall oder TlCl im langsamen Chlorstrom erhitzt, wobei die Temperatur so geregelt wird, daß das Reaktionsprodukt immer flüssig bleibt. TlCl wurde zunächst bei 450°C zur Schmelze gebracht und anschließend ein Chlorstrom darübergeleitet. Nach Eintritt der Reaktion wurde die Temperatur laufend in dem Maße erniedrigt, daß das Reaktionsprodukt gerade noch flüssig blieb. Nach-

dem im Laufe der Zeit die Temperatur auf 40°C herunterge-regelt wurde, begann das gebildete Tl_2Cl_4 zu erstarren. Die entstandene Substanz bildete eine leicht gelblich gefärbte Masse, die sich als sehr hygroskopisch erwies. Einkristalle waren auf diese Art und Weise nicht zu erhalten.

Da beide beschriebenen Synthesewege nicht zu den gewünschten Ergebnissen führten, wurden Kristallisationsversuche in polaren, keine Protonenaktivität zeigenden Lösungsmitteln unternommen. Erfolge wurden lediglich mit Acetonitril erzielt.

Durch Einleiten von Chlorgas in eine Aufschlammung von $TlCl$ in Acetonitril wurde eine $TlCl_3$ -Lösung hergestellt. Diese Lösung wurde unter Rühren einer Suspension von $TlCl$ in Acetonitril langsam zugetropft, wobei eine klare Lösung entstand. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure während einiger Tage abgedunstet. Dabei fielen weiße oder leicht gelblich gefärbte Kristalle aus, die ebenfalls Verzwillingung und Seitenaufwachsungen aufwiesen.

Nach Aussagen der Guinier-Pulverdiagramme besitzen die auf diesen drei Wegen dargestellten kristallinen Produkte eine weitgehend einheitliche Zusammensetzung. Wie bereits beschrieben schwanken in Folge der unterschiedlichen Aufwachsungen an $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ die Analysenergebnisse um den Bereich des theoretischen Wertes.

Die Verbindung erwies sich als unbeständig gegenüber Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln. Hierbei tritt bereits in

der Kälte sehr rasche Zersetzung in den gelben, sehr beständigen Komplex Tl_2Cl_3 und $TlCl_3$ -Solvate ein. Daher konnte Tl_2Cl_4 auch nicht durch Verdampfungskristallisation besser kristallisiert werden, und auch die Entfernung der $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ -Aufwachsungen durch Ablösen gelang nicht. Nachdem die Versuche der Strukturaufklärung von Tl_2Cl_4 mit Hilfe von Einkristalluntersuchungen an den beschriebenen Schwierigkeiten scheiterten, wurde versucht, durch Auswertung des Pulverdiagrammes zu einer Aussage zu gelangen. Hierbei konnte auf eine Strukturbestimmung von HAZELL⁶⁾ an Tl_2Br_4 - Einkristallen zurückgegriffen werden. Leider zeigte es sich hierbei, daß aus den Guinieraufnahmen der beiden Homologen keine Isomorphiebeziehung zu erkennen war.

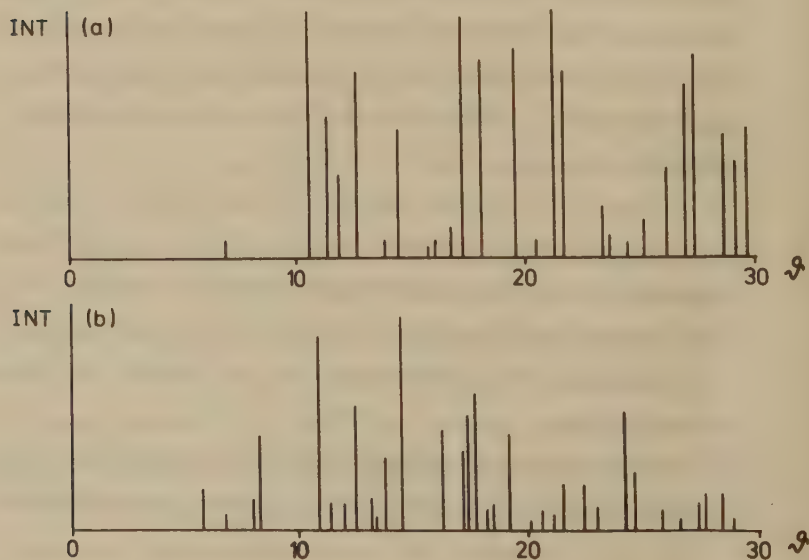


Abb. 1. Strichdiagramme von Tl_2Cl_4 (a) und Tl_2Br_4 (b).

Auch Indizierungsversuche unter Berücksichtigung der Radienänderung von Chlorid zu Bromid blieben ergebnislos.

3.3. Untersuchungen an Tl_2Cl_3 .

3.3.1. Versuche zur Herstellung einheitlicher Reaktionsprodukte.

Wird bei den Versuchen das Verhältnis Tl(I) zu Tl(III) erhöht, so entstehen uneinheitliche Produkte mit steigendem Thalliumgehalt. Hiermit ist eine intensive Gelbfärbung der Kristalle verbunden. Als Endprodukt entsteht bei dieser Reaktion eine gelbe, in Form von sehr dünnen Blättchen kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung $\text{TlCl}_{1.5}$.

Röntgenographische Untersuchungen an diesen Blättchen scheiterten an der außergewöhnlich ausgeprägten Tendenz zur Zwillingsbildung in Verbindung mit den sehr großen Abmessungen der Elementarzelle. Eine der Gitterkonstanten wurde in der Größenordnung von $54 \text{ \AA}$ bestimmt, so daß eine spezielle Kleinwinkel-Untersuchungsmethode zur Strukturbestimmung angewendet werden müßte.

Da auf das Vorliegen weiterer Thallium-Chlor-Phasen geschlossen werden konnte, wurden Versuche zur Züchtung von Einkristallen dieser Verbindungen unter hydrothermalen Bedingungen unternommen. Hierzu wurden unter verschiedenen Verhältnissen an TlCl und $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in wenig Wasser diese Lösungen in einer Glasampulle auf Temperaturen zwischen 120°C und 200°C erhitzt. Weitgehend unabhängig von $\text{Tl(I)}/\text{Tl(III)}$ -Verhältnis und von der Reaktionstemperatur wurde dabei der gleiche Reaktionsverlauf beobachtet. Beim Vorliegen von konzentrierten

Lösungen bildete sich in der Hitze am Boden der Ampulle eine orangefarbene Kristallmasse aus. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich in der oberen Flüssigkeitsschicht farblose Kristallblättchen ab. Daneben werden geringe Mengen von einzelnen farblosen Kristallnadeln beobachtet.

Wird von geringer konzentrierten Lösungen ausgegangen (z.B. 0.5 g TlCl , 5 g $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 25 ml H_2O), so entsteht beim Erhitzen eine klare Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich zuerst die zitronengelben Blättchen und anschließend gelbfärbte, lange Kristallnadeln ab.

3.3.2. Charakterisierung der Reaktionsprodukte.

Bei den beschriebenen Versuchen wurden vier verschiedene, an ihren Kristallformen unterscheidbare Verbindungen erhalten.

1) Zitronengelbe Kristallblättchen, die offensichtlich mit der bereits um 1900 von MEYER¹⁾ als $\text{Tl}_3[\text{TlCl}_6]$ beschriebenen Verbindung identisch sind. Wie bereits im Literaturüberblick erwähnt wurde von HÄGG und JERSLEV²²⁾ eine Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle versucht, jedoch kam diese Arbeit nicht über die Bestimmung der Elementarzellenabmessungen (hexagonal, $a = 14.3 \text{ \AA}$, $c = 25.1 \text{ \AA}$, $z = 16$ Formeleinheiten Tl_4Cl_6 , Raumgruppe $\text{C}31\text{c}$) hinaus. Auch diese Angaben sind mit hoher Sicherheit nicht richtig, da infolge der ausgesprochenen Neigung zur Zwillingsbildung eine sichere Bestimmung der Elementarzellenabmessungen und der Raumgruppe sehr erschwert wird. Bereits unter den geringsten mechanischen Beanspruchungen werden die extrem dünnen Kristallblättchen deformiert, so daß sofort zusätzliche Re-

flexe auf den Beugungsaufnahmen beobachtet werden. Im Zusammenhang mit den extrem großen Gitterkonstanten ist eine Unterscheidung zwischen den ursprünglichen Reflexen des Einkristalles und den durch die Verzwillingung hervorgerufenen Zusatzreflexen nur mit Hilfe spezieller Untersuchungsmethoden (Kleinwinkeldiffraktometrie !) möglich.

2) Farblose Kristallblättchen, deren analytische Untersuchung reproduzierbar einen höheren Chlorwert erbrachte als der Zusammensetzung Tl_4Cl_6 entsprach. Der Mittelwert über mehrere Analysen lag bei $\text{TlCl}_{1.56}$. Diese Kristalle gestatteten orientierende Röntgenuntersuchungen, sodaß die Abmessungen der Elementarzelle ($a = 7.63 \text{ \AA}$, $b = 10.37 \text{ \AA}$, $c = 9.12 \text{ \AA}$, $\beta = 104.8^\circ$) und die Raumgruppe ($P2_1/a$) bestimmt werden konnten.

3) Farblose Kristallnadeln wurden in sehr geringen Mengen im Gemisch mit den unter 2) beschriebenen farblosen Kristallblättchen unter dem Mikroskop isoliert. Eine Analyse konnte nicht vorgenommen werden, jedoch war eine röntgenographische Charakterisierung mit Hilfe von Einkristallaufnahmen möglich. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit den Gitterabmessungen $a = 14.90 \text{ \AA}$, $b = 10.29 \text{ \AA}$, $c = 9.35 \text{ \AA}$, $\beta = 101^\circ$.

4) Gelbe Kristallnadeln, die aus den im Druckrohr auf ca. 180°C erhitzten TlCl-TlCl_3 -Lösungen beim Abkühlen auskristallisierten. Sie waren stets mit den gelben Kristallblättchen verunreinigt, sodaß für eine Analyse eine Abtrennung unter dem Mikroskop notwendig wurde. Die analytische Bestimmung ergab eine Zusammensetzung, die innerhalb der Fehlergrenze der des Tl_4Cl_6 entsprach. Diese Kristallnadeln waren für röntgenographische

Untersuchungen gut geeignet, sodaß eine vollständige Röntgenstrukturanalyse in Angriff genommen wurde.

4. Strukturbestimmung von Tl_4Cl_6 -Nadeln.

4.1. Elementarzelle und Raumgruppe.

Zur Strukturbestimmung wurde eine 0.09 mm lange Kristallnadel von etwa 0.04 mm Durchmesser herangezogen. Eine Indizierung der Guinieraufnahme war mit Hilfe der aus Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen gewonnenen vorläufigen Gitterkonstanten möglich. Die Ausgleichsrechnung führte für die orthorhombische Elementarzelle zu den Gitterkonstanten.

$$a = 14.748 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$b = 25.087 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

$$c = 12.676 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$z = 16$$

$$d_{\text{rö}} = 5.83 \text{ gcm}^{-3}$$

Die Nadelachse entspricht dabei der $[001]$ -Richtung. Eine Netzebenenstatistik ergab für das Tl_4Cl_6 folgende Auslöschungsbedingungen:

$$hk0: \quad h + k = 2n$$

$$0kl: \quad l = 2n$$

$$h00: \quad h = 2n$$

$$0k0: \quad k = 2n$$

$$00l: \quad l = 2n$$

Die Auslöschungsbedingungen sind für die Raumgruppen $\text{Pcmn} = D_{2h}^{16}$ und $\text{Pc}2_1n = C_{2v}^9$ charakteristisch.

4.2. Versuch einer Strukturbestimmung mit geschätzten Filmdaten.

Da alle Versuche zum Rundschleifen der dünnen Kristallnadeln zu Kugeln scheiterten, konnten nur Weißenbergaufnahmen bei Drehung um die Nadelachse $[001]$, angefertigt werden. Weißenbergaufnahmen senkrecht zur Nadelachse waren nicht zur Bestimmung der experimentellen Strukturfaktoren zu gebrauchen, da sie infolge der ungünstigen geometrischen Form und der hohen Absorption zu stark verfälschte Intensitäten lieferten.

Zur Strukturuntersuchung wurden daher nur die nach der multiplen Filmmethode visuell geschätzten Intensitäten von 2493 Reflexen der Weißenbergaufnahmen $hk0$, $hk1$, $hk2$, $hk3$, $hk4$ und $hk5$ herangezogen. Hieraus ließen sich nach den üblichen Methoden die F^2 -Werte berechnen. Eine Angleichung der einzelnen Schichtlinien über Precession-Aufnahmen war nicht möglich, da in der $[0kl]$ -Zone alle Reflexe mit $l = 2n$ systematisch ausgelöscht und in der $[h0l]$ -Zone zu wenig intensitätsstarke Reflexe vorhanden waren, um ein genaueres Skalieren zu ermöglichen. Aus diesem Grund war die dreidimensionale Pattersonsynthese fehlerhaft.

Bereits bei diesem Stand war erkennbar, daß bei einer Strukturbestimmung mit dem Auftreten zahlreicher Schwierigkeiten zu rechnen war. In der Elementarzelle sind 64 Thalliumatome mit der gleichen, gegenüber den 96 Chloratomen extrem hohen Streukraft enthalten. In der dreidimensionalen Pattersonsynthese waren deshalb folgende Vektoren zu erwarten:

Tl - Tl:	64 · (64 - 1)	= 4032	rel. Gewicht:	100
Tl - Cl:	2 · 64 · 96	= 12288	" "	: 21
Cl - Cl:	96 · 95	= 9120	" "	: 4

Eine Zuordnung der experimentell in der Pattersonsynthese gefundenen Vektoren beruht zu einem wesentlichen Teil auf der Berücksichtigung der unterschiedlichen Gewichte derselben. Durch die hohen Fehler in den F^2 -Werten infolge der fehlenden Angleichungsmöglichkeiten der Schichtlinien ergab sich jedoch, daß gerade die Gewichte der Vektoren stark verfälscht sind.

Es wurde nun versucht eine Angleichung der einzelnen Schichtlinien mit Hilfe statistischer Methoden zu erreichen³³⁾. Hierzu wurde die Funktion $\Phi = \sqrt{\frac{\langle U^2 \rangle}{\langle I \rangle}}$ ($\langle U^2 \rangle$ Mittel der unitären Strukturaktoren im Bereich $\sin \vartheta / \lambda$; $\langle I \rangle$ Mittel der experimentell bestimmten Intensitäten im Bereich $\sin \vartheta / \lambda$) gegen $\sin \vartheta / \lambda$ für die einzelnen Schichtlinien aufgetragen. Der Schnittpunkt der hierbei erhaltenen k-Kurve mit der Ordinatenachse $\sin \vartheta / \lambda = 0$ sollte die Bestimmung des Skalierungsfaktors der einzelnen Schichtlinien ermöglichen. Das Verfahren scheiterte jedoch, wahrscheinlich aus zwei Gründen. Erstens wurden für höhere Schichtlinien zu wenig Reflexe für eine Mittelung $\langle I \rangle$ in kleineren $\sin \vartheta / \lambda$ -Bereichen gefunden. Zweitens treten innerhalb der Kurven bei bestimmten Werten von $\sin \vartheta / \lambda$, die den häufigsten Tl - Tl - und Tl - Cl - Abständen entsprechen, Häufungen von Reflexen mit starker Intensität auf. Damit ist die dem Verfahren zu Grunde liegende statistische

Verteilung der Streukräfte innerhalb der Elementarzelle nicht mehr gegeben.

Es wurde deshalb der Versuch unternommen, mit Hilfe geometrischer Überlegungen, d.h. unter Kenntnis richtiger Strukturprinzipien bei Halogenokomplexen verwandter Zusammensetzung, eine Deutung der Pattersonsynthese zu erreichen. Grundlage der Überlegungen war z.B. die Annahme, daß im Kristallverband wirklich TlCl_6^{3-} -Oktaeder vorliegen in Verbindung mit Tl^+ -Kationen. Aus dem Verhältnis der Gitterkonstanten ($b \approx 2c$; $a\sqrt{3} \approx b \approx 2c$) folgt, daß enge Beziehungen zu einer Elementarzelle mit trigonaler Symmetrie und den Abmessungen $a = b \approx 7 \text{ \AA}$, $c = 25 \text{ \AA}$ bestehen. Eine solche Elementarzelle entspricht etwa 8 Schichten einer dichtesten Packung der Tl^+ und Cl^- . Derartige gemeinsame Packungen von Anionen und Kationen liegen in Strukturen vor, die sich vom Perowskittyp (CsCdCl_3 - K_2PtCl_6 - K_3TlF_6) oder vom CsNiCl_3 -Typ (CsNiCl_3 - K_2GeF_6 - $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ usw.) ableiten. Für eine 8-Schichten-Struktur wurden besonders Strukturvarianten des letzteren Typs intensiv untersucht, jedoch gelang es in keinem Falle zu einem Modell zu kommen, das eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Struktur Faktoren zeigte.

Bei diesem Stande der Untersuchungen wurde deshalb der Versuch einer Strukturbestimmung vorerst aufgegeben und die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Strukturen der Verbindungen $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{trans-} [\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2][\text{TlCl}_4]$ in Angriff genommen.

4.3. Strukturbestimmung mit Meßdaten vom Einkristalldiffraktometer.

Nachdem im September 1971 ein computergesteuertes Vierkreis-Einkristalldiffraktometer zur Verfügung stand, wurden die Intensitäten erneut bestimmt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es neben einer wesentlichen Beschleunigung der Meßzeit eine Intensitätsbestimmung aller Reflexionen innerhalb der Ewaldkugel unter vergleichbaren Bedingungen erlaubt. Leider war der Aufbau der Apparatur bei der Durchführung der Messungen noch nicht abgeschlossen, so daß das Auftreten von systematischen Meßfehlern nicht ausgeschlossen werden kann. Die Meßdaten wurden anschließend in F^2 -Werte mit Hilfe der LPG-Korrektur umgerechnet.^x

Mit 1290 unabhängigen Reflexen im Bereich bis $2\theta = 20^\circ$ wurde erneut eine dreidimensionale Pattersonsynthese gerechnet, wobei einzelne Schnitte in gleichmäßigen Höhenabschnitten von a angefertigt wurden. Dabei stellte sich heraus, daß nur auf den Pattersonschnitten $P(0, v, w)$, $P(1/4, v, w)$ und $P(1/2, v, w)$ Maxima auftraten, die dem relativen Gewicht nach $T_1 - T_1$ - Vektoren entsprachen. Damit stand fest, daß innerhalb der Struktur in a -Richtung vier Metallschichten mit annähernd gleicher Besetzung vorliegen müssen. Daraus ergab sich die Möglichkeit, bei den Versuchen zur Modellfindung mit Hilfe der Superpositionsmethode nur

^xFür die Bereitstellung des Umrechnungsprogrammes für die CD 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich Frau Dr. R. Böhme.

mit den Schnitten bei $u = 0, 1/4, 1/2$ und $3/4$ zu arbeiten. Hierbei ergab sich, daß nach Durchführung der ersten Superposition und den anschließenden Resymmetrisierungsversuchen das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pcmn$ ausgeschlossen werden konnte. Eine Resymmetrisierung war unter Berücksichtigung des Zellinhaltes von 64 Thalliumatomen nur möglich, wenn sehr kurze $Tl - Tl -$ Abstände in der Größenordnung von $2.5 \text{ \AA}$ zugelassen wurden. Das Auftreten derartig kurzer Metall - Metall - Abstände ist nur bei Vorliegen einer Metall - Metall - Mehrfachbindung, wie z.B. im $Re_2Cl_8^{2-}$, möglich. Bei der hier untersuchten Thalliumverbindung sind $Tl - Tl -$ Mehrfachbindungen undiskutabel.

Die Resymmetrisierung unter der Voraussetzung des Vorliegens der Raumgruppe $Pc2_1n$ führte zu einem Modell, bei dem die allgemeine, vierzählige Punktlage $4(a)$ ($x, y, z; 1/2 - x, y, 1/2 + z; \bar{x}, 1/2 + y, \bar{z}; 1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 - z$) mit 16 Thalliumatomen besetzt wurde. Eine anschließende Strukturfaktorrechnung erbrachte einen den Verhältnissen (es fehlten die Lagen von 96 Chloratomen, die Parameter der Thallium wurden der Pattersonsynthese entnommen) nach befriedigenden Zuverlässigkeitswert $R = 0.41$. Das deutet darauf hin, daß die Anordnung der Thalliumatome im Prinzip richtig bestimmt war. Es mußte nun versucht werden, die Lagen der Chloratome durch Auswertung von dreidimensionalen Fouriersynthesen zu ermitteln. Hierbei zeigte es sich, daß innerhalb der Meßwerte mit hoher Sicherheit größere Fehler auftraten, die entweder auf einer

Veränderung der geometrischen Lage des Kristalls während der Intensitätsmessung oder auf die zu hohen Absorptionseffekte zurückzuführen sind. Wahrscheinlich liegen beide Fehler vor, denn der Absorptionseffekt müßte innerhalb einzelner Schichten des reziproken Gitters einen stetigen Verlauf zeigen; das war jedoch nur im begrenzten Umfang der Fall.

Bei der Suche nach den Chlorlagen in der Fouriersynthese konnten jedenfalls nur 48 der 96 Chloratome mit Sicherheit gefunden werden. Die Lagen der restlichen Chloratome konnten zwar mit Hilfe geometrischer Überlegungen abgeschätzt werden; in den folgenden Fouriersynthesen wurden die betreffenden Chloratome jedoch nur unbefriedigend erzeugt. Nach Eingabe der Chlorlagen in die Strukturfaktorrechnung wurde zwar eine Verbesserung des Zuverlässigkeitswertes von 0.41 auf 0.31 erreicht, Versuche einer Verfeinerung der Lagen mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate scheiterten jedoch.

Ein wesentlicher Grund für dieses Scheitern ist in der zu geringen Speicherkapazität der zur Verfügung stehenden Rechenanlage CD 3300 der Universität Erlangen-Nürnberg zu suchen. Bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ist eine befriedigende Konvergenz nur dann zu erwarten, wenn gleichzeitig alle Parameter verfeinert werden. Bei den vorliegenden Rechnungen konnten infolge der geringen Speicherkapazität nur die Thalliumparameter und ein Teil der Chlorparameter verfeinert werden.

Eine weitere Beschränkung bei den Berechnungen lag darin, daß nur mit 1290 der insgesamt 7650 Reflexen gerechnet werden konnte. Trotzdem wurden für einen Verfeinerungszyklus eine Rechenzeit von ca. 30 Minuten benötigt. Im Zusammenhang mit dem schlechten Konvergenzverhalten war damit abschätzbar, daß bei den zur Verfügung stehenden Rechenzeiten die Berechnungen in frühestens einem Jahr abgeschlossen werden können. Es erschien deshalb zweckmäßig alle Versuche zur Strukturverfeinerung vorerst abubrechen, da in einer weiterführenden Arbeit eine Neubestimmung der Intensitäten unter Berücksichtigung der Absorptionseffekte geplant ist.

Die vorläufigen, unverfeinerten Atomparameter des Strukturmodells für Tl_4Cl_6 sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 1. Die Atomparameter der Struktur von Tl_4Cl_6 .

	x	y	z
Tl_1	0.138	0.000	0.072
Tl_2	0.603	0.000	0.093
Tl_3	0.351	0.091	0.216
Tl_4	0.835	0.079	0.258
Tl_5	0.093	0.099	0.409
Tl_6	0.578	0.091	0.416
Tl_7	0.126	0.196	0.085
Tl_8	0.605	0.178	0.055
Tl_9	0.369	0.247	0.254
Tl_{10}	0.847	0.252	0.255
Tl_{11}	0.107	0.284	0.413
Tl_{12}	0.633	0.350	0.401
Tl_{13}	0.105	0.406	0.066

	x	y	z
Tl ₁₄	0.614	0.407	0.104
Tl ₁₅	0.345	0.413	0.256
Tl ₁₆	0.833	0.409	0.239
Cl ₁	0.382	0.170	0.070
Cl ₂	0.380	0.310	0.400
Cl ₃	0.234	0.295	0.190
Cl ₄	0.237	0.199	0.320
Cl ₅	0.490	0.200	0.380
Cl ₆	0.480	0.305	0.130
Cl ₇	0.840	0.200	0.080
Cl ₈	0.860	0.300	0.450
Cl ₉	0.720	0.291	0.160
Cl ₁₀	0.715	0.200	0.340
Cl ₁₁	0.960	0.180	0.296
Cl ₁₂	0.971	0.307	0.154
Cl ₁₃	0.018	0.070	0.070
Cl ₁₄	0.180	0.020	0.290
Cl ₁₅	0.214	0.070	0.040
Cl ₁₆	0.525	0.450	0.420
Cl ₁₇	0.780	0.450	0.470
Cl ₁₈	0.948	0.500	0.080
Cl ₁₉	0.010	0.430	0.420
Cl ₂₀	0.220	0.440	0.440
Cl ₂₁	0.700	0.010	0.280
Cl ₂₂	0.720	0.055	0.060
Cl ₂₃	0.490	0.060	0.060
Cl ₂₄	0.960	0.007	0.420

4.4. Diskussion der Struktur.

Obwohl die Atomabstände und Bindungswinkel infolge der fehlenden Parameterverfeinerung nur sehr ungenau zu be-

stimmen waren, ist das Grundprinzip der Struktur klar erkennbar. Von den 64 Thalliumatomen der Elementarzelle sind sechzehn durch sechs Chloratome in Abständen zwischen 2.30 Å und 2.70 Å oktaedrisch koordiniert. Die Koordinationsoktaeder sind isoliert, d.h. nicht über Chlorbrücken miteinander verknüpft. Die restlichen Thalliumatome besetzen Lücken zwischen den Oktaedern; sie besitzen im Mittel acht Chlornachbarn im Abstand zwischen 3.10 Å und 4.10 Å.

Die Verteilung der Thalliumkationen und die Orientierung der TlCl_6^{3-} -Oktaeder ist in Abb. 2 zu erkennen.

Parallel zur (010)-Ebene bilden die Thalliumkationen 12 Schichten mit unterschiedlicher Besetzung. Im Prinzip sind innerhalb einer Metallschicht drei Anordnungsmöglichkeiten mit annähernd hexagonaler Symmetrie möglich. Die Metellanordnung kann dann wie folgt beschrieben werden:

Schicht	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Lage	A	B+C	A	B	C	A+B	C	A+B	C	B	A	B+C
Oxydations- stufe des Thalliums	III	I	I	III	I	I	III	I	I	III	I	I

Hieraus folgt, daß die Struktur aus $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}_2^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Tl}_2^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{I}}$ -Schichtpaketen aufgebaut wird. Die $\text{Tl}(\text{I})$ -Atome in der inneren, doppelt besetzten Metallschicht und die in der äußeren, einfach besetzten besitzen im Mittel 8

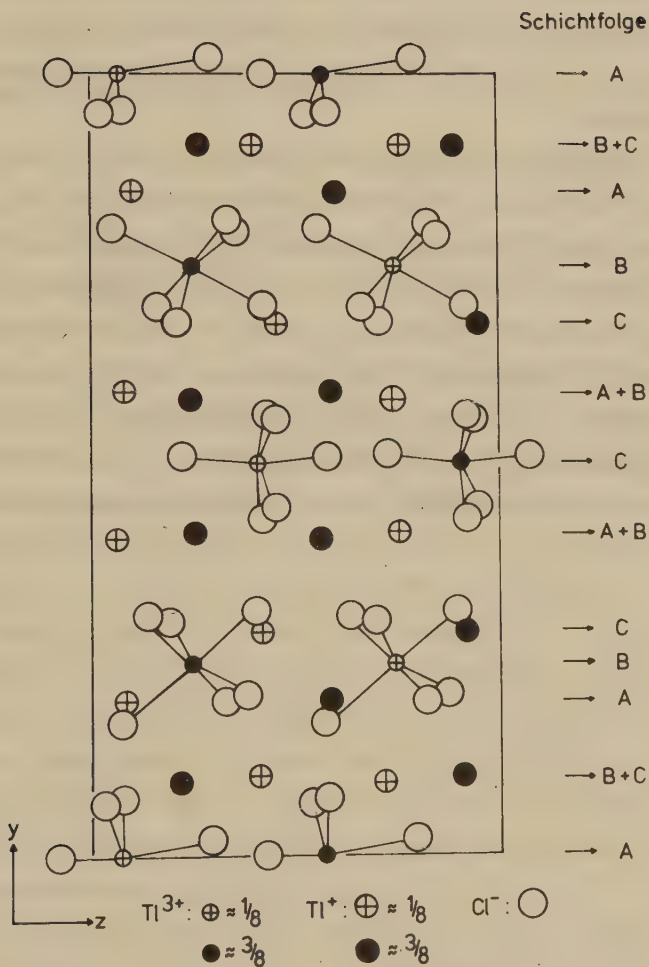


Abb. 2. Schematische Projektion des halben Elementarzelleninhalts von Tl_4Cl_6 längs $[100]$.

Chlornachbarn. Die innerhalb der Schichtpakete durch die überschüssigen Tl(I)-Atome entstehenden positiven Ladungen werden von TlCl_6^{3-} -Anionen zwischen den Schichten kompensiert.

Mit diesem als vorläufig zu bezeichnenden Strukturmodell wird die in der Literatur übliche Beschreibung des Tl_4Cl_6 als Thallium(I)-hexachlorothallat(III) weitgehend röntgenographisch bestätigt. Das relativ große Tl^+ -Kation besitzt nicht wie die Alkalikationen in vergleichbaren Komplexverbindungen mit MeX_6 -Anionen, z.B. $\text{Cs}_2\text{Cd}_2\text{Cl}_6$ ($\equiv \text{CsCdCl}_3$), K_2PtCl_6 , K_3TlF_6 und $\text{Cs}_2\text{Ni}_2\text{Cl}_6$ ($\equiv \text{CsNiCl}_3$), K_2GeF_6 und $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$, die Koordinationszahl 12, sondern nur eine 8er-Koordination wie in Tl(I)-Halogeniden.

5. Strukturuntersuchung am Trans-bis(äthylendiamin)-dichloro-cobalt(III)-tetrachlorothallat(III).

5.1. Darstellung und Eigenschaften.

Das tetraedrisch konfigurierte Tetrachlorothallatanion scheint als Baustein in Kristallstrukturen, d.h. im festen Zustand, nur bei Gegenwart von großvolumigen Kationen existent zu sein¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾. Bisher wurde jedoch noch keine Kristallstruktur untersucht, die dieses Anion enthält. Lediglich auf Grund eines Vergleiches der Röntgenaufnahmen von $[(C_6H_5)_4As][TlCl_4]$ und $[(C_6H_5)_4As][FeCl_4]$ wurde auf die Existenz des $[TlCl_4]^-$ -Anions in letzterer Verbindung geschlossen²⁹⁾. Eine weitere Verbindung, deren stöchiometrische Zusammensetzung auf das Vorliegen von $[TlCl_4]^-$ -Anionen hindeutet, ist das trans-bis(äthylendiamin)-dichloro-cobalt(III)-tetrachlorothallat(III) $[CoCl_2(en)_2][TlCl_4]$ ³⁴⁾. Allerdings ist auch sowohl ein Aufbau aus untereinander verknüpften $TlCl_6$ -Oktaedern, als auch Verknüpfungen zwischen den Koordinationsoktaedern um Thallium und Kobalt über Chlorbrücken zu diskutieren. Eine Entscheidung sollte durch eine Röntgenstrukturanalyse getroffen werden.

Trans- $[CoCl_2(en)_2][TlCl_4]$ entsteht bei der Umsetzung von einer Lösung von 100 mg trans- $[CoCl_2(en)_2]Cl$ in 10 ml H_2O mit einer Lösung von 100 mg $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ und 200 mg KCl in 10 ml H_2O . Beim Auskristallisieren bilden sich grüne, quaderförmige Einkristalle, die keine besonderen Spaltrichtungen zeigen.

5.2. Strukturbestimmung.

Aus Einkristallaufnahmen konnten die Gitterkonstanten entnommen werden:

$$\begin{aligned} a &= 6.19 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ b &= 19.23 \pm 0.04 \text{ \AA} \\ c &= 6.51 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ \beta &= 90^\circ \\ z &= 4 \\ d_{\text{rö}} &= 2.55 \text{ gcm}^{-3} \end{aligned}$$

Überraschenderweise gehört $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2][\text{TlCl}_4]$ trotz des Vorhandenseins von 3 orthogonalen Winkeln von 90° zwischen den Achsen nicht dem orthorhombischen, sondern dem monoklinen System an. Die $hk0$ - und die $Ok1$ -Ebenen besitzen als Projektionssymmetrie $2mm$, während die $h01$ -Ebene nur die Symmetrie 2 aufweist. Auf Grund der Auslöschungsbedingung $Ok0$ mit $k = 2n$ ergeben sich die Raumgruppen $P2_1 = C_2^2$ oder $P2_1/m = C_{2h}^2$.

Zur Strukturbestimmung wurden die nach der multiplen Filmmethode visuell geschätzten Intensitäten der Zonen

$$hk0, hk1, hk2, hk3, h01$$

herangezogen. Hieraus ließen sich die F^2 -Werte nach den üblichen Methoden berechnen. Mit 372 gemessenen Reflexen wurde eine dreidimensionale Pattersonsynthese gerechnet. Neben dem Nullpunktmaximum trat nur noch ein Vektor mit den Koordinaten $u = \frac{1}{2}$, $v = \frac{1}{4}$, $w = 0.30$ auf, der dem Kobalt zugeordnet wurde. Zunächst wurde in der Raumgruppe

$P2_1$ ein Modell entwickelt, mit dem Thallium im Zellenursprung. Kobalt besetzt dann die allgemeine Punktlage $x, y, z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ in $P2_1$ mit den Koordinaten $x = \frac{1}{2}$, $y = \frac{1}{4}$, $z = 0.30$.

Mit diesem Modell wurden mehrere Fouriersynthesen gerechnet, wobei auch alle Chlorlagen ermittelt werden konnten. Dabei ergab sich, daß das Thalliumatom tetraedrisch von 4 Chloratomen umgeben ist. Außerdem wurde eine lineare Cl-Co-Cl-Gruppierung gefunden. So ergab sich die Möglichkeit für eine zentrosymmetrische Aufstellung der Struktur, indem das Kobalt in das Symmetriezentrum von $P2_1/m$ gelegt wurde. Damit stand bereits fest, daß eine zentrosymmetrische $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]$ -Gruppierung (Punktgruppe $C_i = \bar{1}$) und eine TlCl_4 -Anordnung mit der Punktsymmetrie $C_s = m$ vorliegen. Eine Verknüpfung zwischen diesen Baugruppen wurde bereits durch die große Gitterkonstante b_0 ausgeschlossen.

Da vier spezielle Punktlagen mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$ in der Raumgruppe $P2_1/m$ vorhanden sind, ergeben sich zwei Modelle für die Struktur. Eine Entscheidung war bereits in der Pattersonsynthese möglich, da hierbei nur Vektoren auftraten, die einer Besetzung der Punktlage $2(c)$ mit $0, 0, \frac{1}{2}$ für Co^{3+} entsprachen. Aus einer anschließenden Fouriersynthese konnten die Stickstoff- und Kohlenstoffatome entnommen werden. Eine Verfeinerung aller Atomlagen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab nach 14 Iterationen einen R-Wert = 0.1025.

Die Atomparameter des trans-[CoCl₂(en)₂][TlCl₄] sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 2. Strukturparameter von trans-[CoCl₂(en)₂][TlCl₄].

Atom	Punktlage	x	y	z	b _j
Tl	2(e)	0.4602	0.2500	0.2171	2.6732
Co	2(c)	0.0000	0.0000	0.5000	3.0914
Cl ₁	4(f)	0.3110	0.1441	0.0742	3.0880
Cl ₂	2(e)	0.3786	0.2500	0.5812	3.4233
Cl ₃	2(e)	0.8311	0.2500	0.1619	4.4679
Cl ₄	4(f)	0.7570	0.0085	0.2584	2.5858
N ₁	4(f)	0.7822	0.0167	0.7278	-
N ₂	4(f)	0.0356	0.1056	0.4947	-
C ₁	4(f)	0.6999	0.0854	0.6578	-
C ₂	4(f)	0.8937	0.1331	0.6636	-

Bei den Koordinaten für C- und N-Atome sind die größten Fehler zu erwarten, da das Streuvermögen von Tl-, Co- und Cl-Atomen gegenüber Kohlenstoff und Stickstoff sehr groß ist. Zusätzlich ist infolge der großen Elektronenzahl mit erheblichen Absorptionseffekten zu rechnen. Als Indiz dafür ist das Vorliegen hoher positiver Temperaturfaktoren angeführt, die bei der Verfeinerung der Atomparameter erhalten wurden. Mit diesen Parametern wurden die folgenden Atomabstände und Bindungswinkel bestimmt.

Tab. 3. Abstände und Bindungswinkel für trans-[CoCl₂(en)₂]
[TlCl₄].

Atom 1	Atom 2	Abst. in Å	Atom 1	Atom 2	Abst. in Å
Tl	Cl ₁	2.42 (2x)	Cl ₁	Cl ₁	4.07
Tl	Cl ₂	2.42	Cl ₁	Cl ₂	3.82
Tl	Cl ₃	2.32	Cl ₁	Cl ₃	3.64
Co	Cl ₄	2.18 (2x)	Cl ₂	Cl ₃	3.91
Co	N ₁	2.03 (2x)	Cl ₁	Cl ₄	3.67
Co	N ₂	2.04 (2x)			
N ₁	C ₁	1.48			
N ₂	C ₂	1.50			
C ₁	C ₂	1.51			

Winkel:

Cl ₁ -Tl-Cl ₁	114.4°
Cl ₁ -Tl-Cl ₃	108.5°
Cl ₁ -Tl-Cl ₂	107.2°
Cl ₃ -Tl-Cl ₂	110.9°

Cl ₄ -Co-N ₁	93.2°	Cl ₄ -Co-N ₁	86.6°
Cl ₄ -Co-N ₂	90.7°	Cl ₄ -Co-N ₂	89.3°
N ₁ -Co-N ₂	85.2°	N ₁ -Co-N ₂	94.2°
Co-N ₁ -C ₁	98.3°	Co-N ₂ -C ₂	105.9°
N ₁ -C ₁ -C ₂	105.1°	N ₂ -C ₂ -C ₁	103.4°

5.3. Diskussion der Struktur.

Abbildung 3 zeigt eine Projektion des Elementarzelleninhalts längs [001]. Es ist daraus zu ersehen, daß Thallium

tetraedrisch von vier Chloratomen umgeben ist. Außerdem ergibt sich, daß das $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ -Ion einen deformierten Oktaeder darstellt. Die vier Stickstoffatome liegen mit dem Kobaltatom in einer Ebene, aus der die Kohlenstoffatome der Äthylendiaminbrücke herausgedreht sind (gauche - Konformation). An den Spitzen des Oktaeders befinden sich die beiden Chloratome.

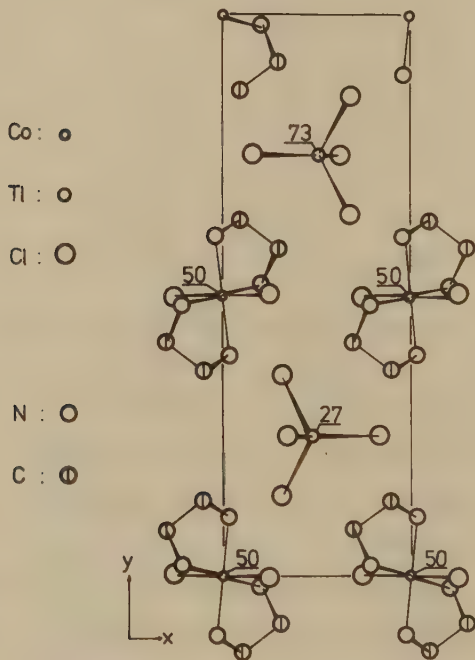


Abb. 3. Projektion des Elementarzelleninhalts von $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2][\text{TlCl}_4]$ längs $[001]$. Die z -Parameter sind für Thallium und Kobalt in c/100 angegeben.

Die Packung der $[\text{TlCl}_4]^-$ - und $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ -Koordinationspolyeder ist keiner der Grundstrukturen z.B. NaCl , CsCl u.s.w. zu vergleichen. In der $[010]$ -Richtung wechseln Schichten der Komplexionen ab, wobei $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ von 4 $[\text{TlCl}_4]^-$ -Tetraedern in Form eines ebenen Rechteckes ($6 \times 9.6 \text{ \AA}$) umgeben ist. Der $[\text{TlCl}_4]^-$ -Tetraeder befindet sich an der Spitze einer stark gestauchten rechteckigen Pyramide aus vier $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ -Ionen.

Das $[\text{TlCl}_4]^-$ -Anion besitzt keinesfalls die ideale Symmetrie T_d , sondern es liegen ein stark verkürzter ($\text{Tl-Cl} = 2.32 \text{ \AA}$) und drei praktisch gleichlange ($2.42 \text{ \AA}$) Tl-Cl -Abstände vor. Trotzdem ist die Symmetrie nicht exakt C_{3v} , sondern das Dreieck der drei Chloratome der Basis des gestauchten Tetraeders ist deformiert (Winkel $\text{Cl}_1\text{-Cl}_2\text{-Cl}_1 = 114.8^\circ$). Die exakte "Site-Symmetrie" der TlCl_4 -Gruppierung ist $C_s = m$. Leider sind in der Literatur bisher keine Vergleichswerte für Tl-Cl -Abstände bei tetraedrischer Koordination des Thalliums bekannt. So ist nicht einwandfrei zu entscheiden, ob gegenüber dem Erwartungswert ein verkürzter oder drei verlängerte Tl-Cl -Abstände vorliegen. Für eine Entscheidung könnten die Chlor-Stickstoff-Abstände herangezogen werden, da eine Schwächung der Tl-Cl -Bindung nur durch $\text{Tl-Cl} \cdots \text{H-N}$ Wasserstoffbrücken hervorgerufen werden kann. Für die Chlorlagen 1 und 2 werden Cl-N -Abstände von $3.31 \text{ \AA}$ und $3.40 \text{ \AA}$ bzw. $3.54 \text{ \AA}$ (2x) erhalten, für die Chlorlage 3 dagegen solche bei $3.74 \text{ \AA}$. Damit sind für die Chlorlagen 1 und 2 zusätzliche Bindungen zu den N-Atomen der (en)-Gruppen innerhalb des komplexen Kations über Wasserstoffbrücken diskutierbar. Die Entfernung von $3.74 \text{ \AA}$ für die Chlorlage 3

ist hierfür zu groß.

Dieser Schluß läßt sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie bringen. Im langwelligen Teil des Spektrums des $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2][\text{TlCl}_4]$ wird eine stark verbreiterte, intensitätsstarke Bande zwischen 270 und 320 cm^{-1} mit kleineren Maxima bei 297 cm^{-1} und 271 cm^{-1} beobachtet. Sie entspricht den durch "Site-Symmetrie" IR-aktiv gewordenen Schwingungen ν_1 und ν_3 des tetraedrischen $[\text{TlCl}_4]^-$ -Anions. Aus einer ähnlichen Verbreiterung der ν_3 -Bande im Spektrum des $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2][\text{TlCl}_4]$ wurde bereits von WALTON³⁵⁾ auf das Vorliegen von N-H...Cl-Wasserstoffbrücken geschlossen, da die gleiche Bande bei der entsprechenden $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{TlCl}_4]$ -Komplexverbindung¹¹⁾ keine derartige Verbreiterung aufwies. Durch die Ergebnisse der vorliegenden Röntgenstrukturanalyse und das IR-Spektrum von $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2][\text{TlCl}_4]$ wird diese Vermutung von WALTON gestützt. Diese Wasserstoffbrückenbindungen dürften auch für den kompakten Habitus der Kristalle der Verbindung verantwortlich sein.

5.4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen.

Es wurde das IR-Spektrum der Verbindung im Bereich von $4000 - 200\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und eine Zuordnung der Schwingungen in Analogie zu den Angaben der Literatur versucht. Leider gestattete die intensive grüne Farbe der Verbindung nicht die Aufnahme von Raman-Spektren, so daß keine Aussagen über IR-inaktive Schwingungen gewonnen werden konnten. Um Halogenaustauschreaktionen zu vermeiden, wurde die Verbindung im kurzwelligen Bereich als

KCl-Preßling untersucht, im langwelligen Teil des Spektrums als Vestolen-Preßling.

Im kurzwelligen Teil, d.h. im Bereich von $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, wird das Spektrum im wesentlichen von den charakteristischen Schwingungen des koordinativ gebundenen Äthylendiamins (en) geprägt. Die Metall - Chlor - und Kobalt - Stickstoff - Valenzschwingungen, deren Lage besonderen Aufschluß über die Bindungsverhältnisse geben konnten, sind nur im langwelligen Teil des Spektrums (unterhalb 500 cm^{-1}) zu finden. In diesem Bereich sind jedoch auch Deformationsschwingungen der (en)-Gruppierung und Gitterschwingungen zu erwarten, sodaß eine Zuordnung sehr erschwert wird.

Nach den Ergebnissen der Strukturanalyse ist die (en)-Gruppierung in einer gauche - Konformation koordinativ gebunden. Das isolierte komplexe Kation enthält 27 Atome, damit sind bereits 75 Schwingungen ($36 A_g + 39 A_u$) zu erwarten, wovon die 39 des A_u - Typs IR-inaktiv sein sollten. Für die Zuordnung der Schwingungen sind die Arbeiten aus den Arbeitskreisen von POWELL³⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾³⁹⁾, ALLEN⁴⁰⁾ und WATT⁴¹⁾⁴²⁾ über die Schwingungsspektren von Metall - Äthylendiamin - Komplexverbindungen grundlegend.

Die IR-Spektren des kompakten trans-dichloro-bis(äthylendiamin)-cobalt(III)-Kations wurden eingehend von BALDWIN⁴³⁾ sowie TANAKA et al.⁴⁴⁾ untersucht. Bei den untersuchten Verbindungen lag das Kation meist als Salz von Mineralsäuren, wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren,

HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 u.s.w. vor. Grundlage für eine Zuordnung der Schwingungen waren die Röntgenstrukturanalysen von $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{NO}_3$ ⁴⁵⁾ bzw. $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁶⁾. Danach besitzt das komplexe Kation in diesen Verbindungen C_{2h} -Symmetrie, so daß ebenfalls 39 IR-aktive (19 A_u und 20 B_u) und 36 IR-inaktive (19 A_g und 17 B_g) Schwingungen zu erwarten sind.

In der ersten Spalte der folgenden Tabelle 4 sind die beobachteten Schwingungen des $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2][\text{TiCl}_4]$ zusammengestellt. Sie werden mit den entsprechenden Schwingungen des $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Spalte 2) verglichen.

Tab. 4. Infrarotspektroskopische Daten der Verbindungen $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2][\text{TiCl}_4]$ (A), $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ (B) und $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{ClO}_4$ (C).

(A)	(B)	(C)	Zuordnung
3330 s	3274 m	3300 st	
3310 st	3250 s	3257 st	$\text{V}(\text{NH}_2)$
3255 st	3165 m	3226 st	
	3125 s	3135 m	
3130 s	3077 s		Oberton v. $\delta(\text{NH}_2)$
2960 s		2976	
2930 s		2959	
2880 ss		2882	$\text{V}(\text{CH}_2)$
2850 ss			

(A)	(B)	(C)	Zuordnung
2380		2273	?
1577 sst	1591	1575	$\delta(\text{NH}_2)$
1565 sh			
1457 sh		1449	$\delta(\text{CH}_2)$
1452 sst			
1398 ss		1389	$\omega(\text{CH}_2)$
1367 st		1366	
1344 ss	1309	1309	$\omega(\text{NH}_2)$
1313 sst	1290	1280	$\gamma(\text{CH}_2)$
1283 st	1271	1272	
1190 sh	1206 s	1212 s	$\nu(\text{NH}_2)$
1185 st			
1155 s	1120 sst	1130 sh	
1107 sst	1110 sst	1109 sst	
1095 sh		1067 sst	$\nu(\text{C-N})$
1055 sst	1053 sst	1055 sst	$\nu(\text{C-C})$
1003 m	1004 sst	1008 m	
987 m	994 sst	993 m	
		930 s	$\rho(\text{CH}_2)$
892 s	888 m	887 m	
883 s		880 m	

(A)	(B)	(C)	Zuordnung
	808 s		
773 m		789 m	
763 m	754 m		$\rho(\text{NH}_2)$
716 m		717 s	
670 s			
		622 sst	
582 s	587 sst	590 sh	$\delta(\text{N-C-C-N})$
553 s		585 s	$\delta(\text{H-C-C})$
530 s		557 s	$\delta(\text{H-C-N})$
504 m		511 m	$\nu(\text{Co-N})$
470 s		473 s	$\delta_{\text{as}}(\text{N-C-C-N})$
415 ss			
404 ss			?
353 m			Deformation der CoN_4 -Gruppierung ?
297			
271			$\nu(\text{Cl-Cl})$

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,
ss = sehr schwach, sh = Schulter.

Die Zuordnung der NH_2 - und CH_2 -Valenzschwingungen und der entsprechenden Deformationsschwingungen erscheint gesichert.
Für die Kipp-, Rotations- und Schaukelschwingungen wurde

die Zuordnung der Literatur übernommen, obwohl hier noch Zweifel bestehen.

Das Gleiche gilt auch für die Zuordnung der C-N- und C-C-Valenzschwingungen im Bereich von $1130 - 950 \text{ cm}^{-1}$.

Im Bereich von $600 - 450 \text{ cm}^{-1}$ sind die Deformationsschwingungen des N-C-C-N-Gerüsts und die Co-N-Valenzschwingungen zu erwarten; die in der Tabelle getroffene Zuordnung der Schwingungen scheint durch die Arbeiten von TANAKA et al.⁴⁴⁾ gesichert. Im Bereich von $270 - 320 \text{ cm}^{-1}$ erscheint eine stark verbreiterte Bande mit deutlich ausgeprägten Maxima bei 297 und 271 cm^{-1} . Eine ähnliche Bande wird auch bei Salzen des TlCl_4^- -Anions mit großvolumigen Ammonium-Kationen, z.B. $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2]^+$, beobachtet, wenn am Stickstoff noch Wasserstoff gebunden ist³⁵⁾. Bei quarternären, vollständig alkylierten Ammonium-Kationen ist dagegen keine Verbreiterung der Bande festzustellen. Hieraus zog bereits WALTON³⁵⁾ den Schluß, daß es sich um durch Wasserstoffbrücken verbreiterte Tl-Cl-Valenzschwingungen des TlCl_4^- -Anions handelt.

6. Strukturaufklärung am $\text{Rb}_2[\text{TlCl}_5\text{OH}_2]$.

6.1. Darstellung und Eigenschaften.

Mit einiger Sicherheit war eine oktaedrische Koordination des Thalliums in den Verbindungen des Typs $\text{Me}^{+I}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Me = Cs, Rb, K) zu erwarten. Es sind jedoch auch noch mehrere andere Möglichkeiten denkbar um eine oktaedrische Koordination zu realisieren, z.B. können isolierte $[\text{TlCl}_5\text{OH}_2]^{2-}$ -Oktaeder, oder oligomere $\text{Cl}_4\text{TlCl}_2\text{TlCl}_4$ -Gruppen oder eckenverknüpfte $^1[\text{TlCl}_4\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaederketten vorliegen. Außerdem war noch die Möglichkeit diskutierbar, daß eine tetraedrische $[\text{TlCl}_4]$ -Anordnung vorliegt neben in das Gitter eingelagerten H_2O -Molekülen, Rb^+ - und Cl^- -Ionen. Eine derartige Struktur wurde z.B. beim Rb_3CoCl_5 ⁴⁷⁾ gefunden, das als $\text{Rb}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ zu formulieren ist. Eine Klärung sollte durch eine Röntgenstrukturanalyse erreicht werden. Aus experimentellen Gründen und wegen der günstigen Verhältnisse der Streukräfte für Rb, Tl und Cl wurde die Verbindung $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausgewählt.

$\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde nach dem Verfahren von PRATT²⁾ hergestellt. Zu 100 ml einer wässrigen Lösung von TlCl_3 (ca. 3 Mol $\text{TlCl}_3/1$) wurden etwa 100 ml einer etwa 1,5 molaren RbCl -Lösung zugegeben. Beim langsamen Verdunsten der Lösung über acht Tage hinweg bei Raumtemperatur und Raum-
atmosphäre kristallisierten farblose, kompakte, oktaederförmige Einkristalle von $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus, die keine merkliche Spaltbarkeit zeigen.

6.2. Strukturbestimmung.

6.2.1. Elementarzelle und Raumgruppe.

Mit Hilfe von Weißenberg- und Precessionaufnahmen wurde das Kristallsystem und die Größe der Elementarzelle bestimmt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch.

Die Reflexe der Guinieraufnahme konnten damit indiziert werden. Eine anschließende Ausgleichsrechnung führte zu genaueren Gitterkonstanten:

$$a = 14.075 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$b = 10.397 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$c = 7.233 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$z = 4$$

$$d_{r\ddot{o}} = 3.55 \text{ gcm}^{-3}$$

Eine Netzebenenstatistik ergab folgende Auslöschungsbedingungen:

$$0kl: k + l = 2n$$

$$hk0: h = 2n$$

$$h00: h = 2n$$

$$Ok0: k = 2n$$

$$00l: l = 2n$$

Diese Auslöschungsbedingungen sind charakteristisch für die Raumgruppen $Pnma = D_{2h}^{16}$ und $Pn2_1a = C_{2v}^9$. Bereits das Auftreten der Raumgruppe $Pnma$ legte den Gedanken nahe,

daß Isotypie des $Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$ zu den Verbindungen

$(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O^{48)}$, $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O^{49)}$ und $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O^{28)}$,

deren eng miteinander verwandte Strukturen schon bekannt waren, vorliegt.

6.2.2. Bestimmung der Parameter.

Zur weiteren Strukturuntersuchung wurden die nach der multiplen Filmmethode visuell geschätzten Intensitäten der Weißenbergaufnahme $hk0$ und Precession-Aufnahme $Ok1$ herangezogen. Ausgangspunkt zur Bestimmung nach dem "TRIAL AND ERROR"-Verfahren waren die beim $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ gefundenen Parameter. Sie wurden den beiden Fourierprojektionen $hk0$ und $Ok1$ zugrunde gelegt, was zu einer Bestätigung des Strukturbildes führte. Die Verfeinerung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab nach 6 Iterationen für die $hk0$ -Ebene einen Zuverlässigkeitswert $R = 0.128$ und die $Ok1$ -Ebene einen Wert $R = 0.138$. Die hierbei erhaltenen Parameter sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 5. Atomparameter der Struktur des $Rb_2[TlCl_5OH_2]$.

Atom	Punktlage	x	y	z
Rb	8(d)	0.3600	0.0000	0.3270
Tl	4(c)	0.1205	0.2500	0.2996
Cl ₁	4(c)	-0.0015	0.2500	0.0490
Cl ₂	4(c)	0.2500	0.2500	0.0650
Cl ₃	4(c)	0.2391	0.2500	0.5540
Cl ₄	8(d)	0.1056	0.0100	0.3000
H ₂ O	4(c)	0.0000	0.2500	0.5000

Mit diesen Parametern wurden die folgenden Atomabstände und Bindungswinkel bestimmt.

Tab. 6. Die wichtigsten Abstände (in Å) und Bindungswinkel
in der Struktur des $\text{Rb}_2[\text{TlCl}_5\text{OH}_2]$.

Atom 1	Atom 2	Abst. in Å	Atom 1	Atom 2	Abst. in Å
Tl	Cl ₁	2.50	Cl ₁	Cl ₂	3.54
"	Cl ₂	2.49	"	Cl ₃	3.72
"	Cl ₃	2.48	"	Cl ₄	3.43
"	Cl ₄	2.50 (2x)	"	Cl ₄	3.97
"	H ₂ O	2.23	Cl ₂	Cl ₃	3.54
			"	"	3.69
Rb	Cl ₁	3.65	Cl ₂	Cl ₄	3.64
"	Cl ₁	3.37	"	"	3.88
"	Cl ₂	3.57	Cl ₃	"	3.62
"	Cl ₂	3.48	"	"	3.90
"	Cl ₃	3.51			
"	Cl ₃	3.55	Cl ₁	H ₂ O	3.26
"	Cl ₄	3.59	Cl ₃	"	3.39
"	Cl ₄	3.58	Cl ₄	"	3.24
"	Cl ₄	3.84			
"	Cl ₄	3.46			
"	H ₂ O	4.03 (2x)			

Winkel:

Cl ₁ -Tl-Cl ₂	90.5°	Cl ₂ -Tl-Cl ₃	90.7°	Cl ₃ -Tl-H ₂ O	91.7°
Cl ₁ -Tl-Cl ₃	178.7°	Cl ₂ -Tl-Cl ₄	93.5°	Cl ₄ -Tl-Cl ₄	170.3°
Cl ₁ -Tl-Cl ₄	86.7°	Cl ₂ -Tl-H ₂ O	177.5°	Cl ₄ -Tl-H ₂ O	86.3°
Cl ₁ -Tl-H ₂ O	87.0°	Cl ₃ -Tl-Cl ₄	93.1°		

In der Struktur liegen also diskrete $[\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ -Gruppierungen mit zwei verschiedenen Liganden vor und kein reiner Halogenokomplex. Damit sind alle Strukturvorschläge, die von verknüpften Oktaedern, wie sie z.B. beim $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^{50)}$ oder beim $\text{MoCl}_5^{51)}$ vorliegen ebenso unrichtig wie Formulierungen mit isolierten $[\text{TlCl}_4]^-$ -Anionen z.B. des Rb_3CoCl_5 -Typs⁴⁷⁾.

Die Tl-Cl-Abstände wurden zwischen 2.48 und 2.50 Å bestimmt. Die $[\text{TlCl}_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ -Gruppierung besitzt die Punktsymmetrie C_s .

Die Alkaliionen sind von einem verzerrten Polyeder aus 10 Chlorionen und 2 Wassermolekülen umgeben. Sechs der Chlorionen und die beiden Wassermoleküle bilden einen stark verzerrten Kubus, vor dessen vier Seitenflächen jeweils Chlorionen liegen. Diese Gruppierung kann man sich als eine innenzentrierte, gemeinsame Packung der Rb^+ , Cl^- und H_2O entstanden denken.

Das Strukturmotiv des $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist also ein weiteres Beispiel für den weitverbreiteten J1_8 -Typ des "Strukturbericht", der erstmals beim $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2^{52)}$ aufgefunden wurde.

In der folgenden Tabelle sind einige Verbindungen dieses Strukturtyps zum Vergleich der Gitterabmessungen aufgeführt.

Tab. 7. Gitterkonstanten einiger Verbindungen des J1_8 -Typs.

Verbindung	a_0	b_0	c_0
$\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^{53)}$	13.75	9.92	6.93
$\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^{54)}$	13.53	9.55	6.96

Verbindung	a_o	b_o	c_o
$(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O^{49)}$	13.78	9.85	7.09
$(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O^{48)}$	14.07	10.17	7.16
$Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$	14.075	10.397	7.233
$Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O^{28)}$	14.39	10.63	7.39

Die Aufstellung läßt die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von den Radien der Alkaliionen erkennen. Hierbei ist besonders auffällig, daß die von KHODASHOVA⁵⁴⁾ bestimmten Werte für die Verbindung $K_2RuCl_5 \cdot H_2O$ nicht in diese Reihe passen.

7. Experimenteller Teil.

7.1. Analysen der Verbindungen.

a) Thalliumbestimmung.

Die Verbindungen wurden im alkalischen Medium zersetzt und mit Na_3AsO_3 -Lösung zu einwertigem Thallium reduziert. Anschließend wurde die Lösung mit Eisessig angesäuert, in der Siedehitze Tl(I) mit KJ ausgefällt und nach 18 Stunden das TlJ abfiltriert. Nach Waschen mit verdünnter KJ -Lösung und 50%-igem Äthanol wurde das TlJ gravimetrisch bestimmt⁵⁵⁾.

b) Chloranalysen.

Die bei der Thalliumbestimmung anfallende Lösung enthält neben J^- auch das aus der Verbindung stammende Cl^- . Es wurde potentiometrisch neben dem J^- bestimmt.

c) Kobaltanalyse.

$\text{Trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2][\text{TlCl}_4]$ wurde alkalisch zersetzt und mit Na_3AsO_3 Co(III) zu Co(II) reduziert. Anschließend konnte Co(II) titrimetrisch bestimmt werden.

d) Kohlenstoff-, Stickstoff-, Wasserstoffanalysen.

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte nach den Methoden der Mikroelementaranalyse. Um eine Verfälschung der Analysenwerte durch Thallium zu vermeiden, wurde zusätzlich zur üblichen Rohrfüllung eine Falle mit platinierter Quarzwolle eingeschaltet.

Tab. 8. Analysenergebnisse.

Verbindung		berechnet	gefunden
trans-[CoCl ₂ (en) ₂] [TlCl ₄]	Tl	34.28	34.12
	Co	9.90	9.70
	Cl	35.68	35.70
	C	8.05	8.04
	N	9.39	9.68
	H	2.70	2.74
Tl ₄ Cl ₆ -Nadeln	Tl	79.34	78.82
	Cl	20.66	21.15
TlCl _{1.56}	Tl	78.70	78.40
	Cl	21.30	21.20
TlCl ₂	Tl	74.20	72.20
	Cl	25.80	26.90

7.2. Aufnahme des IR-Spektrums.

Das in dieser Arbeit angegebene IR-Spektrum wurde im Bereich von 4000 - 600 cm⁻¹ mit einem PERKIN - ELMER - Spektrometer 621 aufgenommen. Der langwellige Infrarotbereich (600 - 200 cm⁻¹) wurde am gleichen Spektrometer untersucht.

7.3. Röntgenographischer Teil.

7.3.1. Herstellung und Auswertung von Pulveraufnahmen.

Die Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung von Cu-K α -

Strahlung (35 kV und 20 mA) am Kristalloflex 4 der Fa. Siemens hergestellt. Für die Aufnahmen wurde eine Guinier de Wolff II-Kamera der Fa. Nonius, Delft, mit asymmetrischer Filmeinlage verwendet. Die Präparate wurden durch Aufkleben auf Tesa-Folie für die Aufnahmen vorbereitet; als Filmmaterial diente der auf beiden Seiten beschichtete Röntgenfilm "DONEO" der Fa. Adox. Die Guinierdiagramme wurden auf einem Projektionslichtkasten der Fa. Nonius, Delft, vermessen.

7.3.2. Zusammenstellung der Pulverdiagramme.

In der folgenden Zusammenstellung wurden die theoretischen $\sin^2 \psi$ Werte berechnet und das Pulverdiagramm indiziert. Daneben wurden die aus den Guinieraufnahmen erhaltenen Werte gestellt und verglichen mit den theoretischen. In einer weiteren Spalte wurden die Reflexintensitäten visuell geschätzt.

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s.st.	=	sehr stark
st.	=	stark
m.	=	mittel
s.	=	schwach
s.s.	=	sehr schwach

a) trans-[CoCl₂(en)₂][TlCl₄]

Das Pulverdiagramm von trans-[CoCl₂(en)₂][TlCl₄] ließ sich nur ungenau indizieren, da sehr häufig Reflexe koinzidierten. Deshalb traten auch sehr breite Linien auf. Diese Linien werden zusätzlich durch die Abkürzungen b. = breit und s.b. = sehr breit charakterisiert.

Nr.	Int.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ berechn.	hkl
1.	s.s.	6.29	6.43	020
2.	s.	14.0	14.04	001
3.	st./b.	15.54	[15.5 15.65]	100 011
4.	s.	17.45	17.11	110
5.	st./b.	20.8	[20.47 21.84]	021 120
6.	st.	25.8	25.73	040
7.	st.	28.58	28.51	031
8.	st./s.b.	30.2	[29.54 29.98 31.15]	101 130 111
9.	s.	40.8	41.24	140
10.	st.	43.1	44.02	131
11.	m.	54.5	54.25	051
12.	m./s.b.	58.38	[57.76 57.90 62.02]	012 060 200
13.	m./s.b.	63.1	[62.59 63.63 68.54]	022 210 220
14.	s.	68.7	68.54	220
15.	m./s.b.	72.2	[69.75 70.63 71.66 71.94 73.27 73.40]	151 032 102 061 112 160
16.	s.	78.1	78.09	122
17.	s./b.	82.2	[81.89 82.49]	042 221
18.	st.	103.1	102.93	080
19.	m.	108.2	108.35	171
20.	st.	120.2	119.92	260

b) $\text{Rb}_2[\text{TlCl}_5\text{OH}_2]$

Nr.	Int.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ berechn.	hkl
1.	s.st.	16.88	16.87	011
2.	s.st.	17.5	17.5	210
3.	s.	19.9	19.87	111
4.	s.	22.02	22.03	020
5.	m.	23.35	23.36	201
6.	s.	36.4	36.39	121
7.	st.	45.36	[45.38 45.44]	[221 002]
8.	st.	48.18	[47.99 48.44]	[400 102]
9.	s.	53.9	53.94	112
10.	s.s.	59.3	59.35	401
11.	st.	60.9	[60.38 60.92 61.56]	[321 031 230]
12.	st.	62.94	62.94	212
13.	st.	64.9	64.86	411
14.	s.	67.5	67.46	022
15.	st.	70.35	[70.02 70.46]	[420 122]
16.	m.	72.44	72.43	302
17.	s.	77.9	77.94	312
18.	st.	88.1	88.11	040
19.	m.	93.45	93.43	402

c) Tl_4Cl_6 -Nadeln

Nr.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ (exp.)	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ (berechn.)	hkl
1.	14.65	[14.63 14.75	201 220
2.	15.1	15.11	040
3.	18.4	[18.40 18.41	022 221
4.	21.45	21.51	141
5.	25.6	[25.59 25.64	202 310
6.	34.0	[34.0 34.09	060 232
7.	38.2	[38.23 38.24	052 251
8.	43.9	[43.87 43.89	203 400
9.	47.5	[47.55 47.65	401 223
10.	48.7	[48.62 48.63	062 261
11.	51.9	51.96	351
12.	59.0	[58.98 59.01	243 440
13.	59.5	[59.46 59.59	412 262
14.	61.3	[61.22 61.36	104 323
15.	62.3	62.35	361
16.	67.0	[66.98 67.01	034 432
17.	69.6	[69.53 69.64	510 163
18.	71.4	[70.97 71.16	370 451
19.	73.3	[73.23 73.31	224 362
20.	77.9	[77.87 77.89 77.95	263 460 234
21.	79.3	79.24	190
22.	81.6	81.55	461
23.	82.2	[82.09 82.13	054 452
24.	91.2	[91.12 91.13	092 291
25.	93.0	[92.48 92.51 93.06	064 462 254
26.	94.4	[94.12 94.44	105 0100

7.3.3. Einkristallaufnahmen.

Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen wurden mit einer integrierenden Buerger-Kamera der Fa. Nonius, Delft, (Radius des Filmzylinders = 28.65 mm) unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung (Ni-Filter, 35 kV, 20 mA) aufgenommen. Die Drehkristallaufnahmen wurden mit den Beziehungen

$$\tan \mu = \frac{2e}{2R} \quad \text{und} \quad \sin \mu = \frac{n \cdot \lambda}{c_0}$$

ausgewertet und die Gitterkonstante c_0 ermittelt.

μ	=	Schichtlinienwinkel
$2e$	=	Schichtlinienabstand in mm
R	=	Kameraradius in mm
n	=	Nummer der Schichtlinie
λ	=	Wellenlänge in Å

Eine Auswertung der Weißenbergaufnahmen nach der Äquinklinationstechnik wurde nach der graphischen Methode von BUEGER⁵⁶⁾ durchgeführt. Die Precession-Aufnahmen wurden unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung (Zr-Filter, 50 kV, 15 mA) in einer Kamera der Fa. Nonius, Delft, hergestellt.

Die Intensitäten der Einkristallaufnahmen wurden nach der multiplen Filmmethode aus unterschiedlich stark belichteten Aufnahmen bestimmt. Aus den Intensitäten wurde nach den üblichen Methoden⁵⁷⁾ die Strukturfaktoren (F_0) berechnet. Sie sind auf den folgenden Seiten den berechneten F_c -Werten gegenübergestellt.

Strukturfaktoren $\text{Rb}_2[\text{TlCl}_5\text{OH}_2]$

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
0	2	0	15	-13	0	4	0	62	74
0	6	0	13	-11	0	8	0	46	44
0	10	0	8	-9	0	12	0	36	25
2	1	0	29	-32	2	3	0	31	27
2	5	0	34	-27	2	7	0	19	19
2	9	0	23	-19	2	11	0	11	12
4	0	0	42	-43	4	2	0	24	-20
4	4	0	34	-36	4	6	0	8	-8
4	8	0	27	-25	4	12	0	18	-16
6	1	0	26	24	6	2	0	13	11
6	3	0	25	-22	6	5	0	22	21
6	6	0	7	9	6	7	0	14	-16
6	9	0	21	16	6	11	0	11	-11
8	0	0	37	49	8	1	0	7	7
8	2	0	16	-16	8	3	0	7	6
8	4	0	40	42	8	5	0	6	7
8	6	0	12	-14	8	7	0	4	4
8	8	0	35	29	8	10	0	11	-11
10	1	0	18	-21	10	2	0	12	-11
10	3	0	17	19	10	5	0	19	-18
10	6	0	9	-9	10	7	0	13	15
10	9	0	16	-14	10	10	0	5	-6
12	0	0	15	-16	12	1	0	4	-4
12	2	0	4	5	12	3	0	4	3
12	4	0	15	-14	12	6	0	4	5
12	7	0	4	2	12	8	0	10	-12
14	1	0	15	13	14	2	0	12	11
14	3	0	15	-12	14	5	0	13	11
14	6	0	8	9	14	7	0	10	-10
16	0	0	15	15	16	1	0	7	7
16	2	0	17	-15	16	3	0	7	-6
16	4	0	11	13	16	5	0	5	7
0	1	1	31	-32	0	3	1	34	30
0	5	1	26	-25	0	7	1	23	23
0	9	1	19	-19	0	11	1	16	18
0	0	2	26	-33	0	2	2	13	-13
0	4	2	29	-29	0	8	2	20	-22
0	1	3	15	12	0	3	3	16	-12
0	5	3	11	12	0	7	3	10	-10
0	9	3	8	10	0	11	3	11	-8
0	2	4	16	-15	0	6	4	10	-12
0	10	4	8	-9	0	0	6	15	18
0	2	6	13	11	0	4	6	16	17
0	6	6	11	8	0	8	6	12	13
0	1	7	11	-11	0	3	7	12	12
0	5	7	12	-10	0	7	7	14	11
0	0	8	31	-26	0	2	8	12	7
0	4	8	33	-24					

Strukturfaktoren Tl_4Cl_6

Die Intensitäten für die Verbindung Tl_4Cl_6 wurden an einem automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Hilger und Watts, Großbritannien, ($2\theta/\omega$ -Scan, Mo-K α -Strahlung) gemessen. Die hieraus nach den üblichen Methoden zugänglichen Strukturfaktoren F_o sind auf den folgenden Seiten den berechneten F_c -Werten gegenübergestellt.

</									

F ₂	F ₃	F ₄	I	K	h	F ₅	F ₆	F ₇	F ₈	F ₉	F ₁₀	F ₁₁	F ₁₂	F ₁₃	F ₁₄	F ₁₅	F ₁₆	F ₁₇	F ₁₈	F ₁₉	F ₂₀	F ₂₁	F ₂₂	F ₂₃	F ₂₄	F ₂₅	F ₂₆	F ₂₇	F ₂₈	F ₂₉	F ₃₀	F ₃₁	F ₃₂	F ₃₃	F ₃₄	F ₃₅	F ₃₆	F ₃₇	F ₃₈	F ₃₉	F ₄₀	F ₄₁	F ₄₂	F ₄₃	F ₄₄	F ₄₅	F ₄₆	F ₄₇	F ₄₈	F ₄₉	F ₅₀	F ₅₁	F ₅₂	F ₅₃	F ₅₄	F ₅₅	F ₅₆	F ₅₇	F ₅₈	F ₅₉	F ₆₀	F ₆₁	F ₆₂	F ₆₃	F ₆₄	F ₆₅	F ₆₆	F ₆₇	F ₆₈	F ₆₉	F ₇₀	F ₇₁	F ₇₂	F ₇₃	F ₇₄	F ₇₅	F ₇₆	F ₇₇	F ₇₈	F ₇₉	F ₈₀	F ₈₁	F ₈₂	F ₈₃	F ₈₄	F ₈₅	F ₈₆	F ₈₇	F ₈₈	F ₈₉	F ₉₀	F ₉₁	F ₉₂	F ₉₃	F ₉₄	F ₉₅	F ₉₆	F ₉₇	F ₉₈	F ₉₉	F ₁₀₀	F ₁₀₁	F ₁₀₂	F ₁₀₃	F ₁₀₄	F ₁₀₅	F ₁₀₆	F ₁₀₇	F ₁₀₈	F ₁₀₉	F ₁₁₀	F ₁₁₁	F ₁₁₂	F ₁₁₃	F ₁₁₄	F ₁₁₅	F ₁₁₆	F ₁₁₇	F ₁₁₈	F ₁₁₉	F ₁₂₀	F ₁₂₁	F ₁₂₂	F ₁₂₃	F ₁₂₄	F ₁₂₅	F ₁₂₆	F ₁₂₇	F ₁₂₈	F ₁₂₉	F ₁₃₀	F ₁₃₁	F ₁₃₂	F ₁₃₃	F ₁₃₄	F ₁₃₅	F ₁₃₆	F ₁₃₇	F ₁₃₈	F ₁₃₉	F ₁₄₀	F ₁₄₁	F ₁₄₂	F ₁₄₃	F ₁₄₄	F ₁₄₅	F ₁₄₆	F ₁₄₇	F ₁₄₈	F ₁₄₉	F ₁₅₀	F ₁₅₁	F ₁₅₂	F ₁₅₃	F ₁₅₄	F ₁₅₅	F ₁₅₆	F ₁₅₇	F ₁₅₈	F ₁₅₉	F ₁₆₀	F ₁₆₁	F ₁₆₂	F ₁₆₃	F ₁₆₄	F ₁₆₅	F ₁₆₆	F ₁₆₇	F ₁₆₈	F ₁₆₉	F ₁₇₀	F ₁₇₁	F ₁₇₂	F ₁₇₃	F ₁₇₄	F ₁₇₅	F ₁₇₆	F ₁₇₇	F ₁₇₈	F ₁₇₉	F ₁₈₀	F ₁₈₁	F ₁₈₂	F ₁₈₃	F ₁₈₄	F ₁₈₅	F ₁₈₆	F ₁₈₇	F ₁₈₈	F ₁₈₉	F ₁₉₀	F ₁₉₁	F ₁₉₂	F ₁₉₃	F ₁₉₄	F ₁₉₅	F ₁₉₆	F ₁₉₇	F ₁₉₈	F ₁₉₉	F ₂₀₀	F ₂₀₁	F ₂₀₂	F ₂₀₃	F ₂₀₄	F ₂₀₅	F ₂₀₆	F ₂₀₇	F ₂₀₈	F ₂₀₉	F ₂₁₀	F ₂₁₁	F ₂₁₂	F ₂₁₃	F ₂₁₄	F ₂₁₅	F ₂₁₆	F ₂₁₇	F ₂₁₈	F ₂₁₉	F ₂₂₀	F ₂₂₁	F ₂₂₂	F ₂₂₃	F ₂₂₄	F ₂₂₅	F ₂₂₆	F ₂₂₇	F ₂₂₈	F ₂₂₉	F ₂₃₀	F ₂₃₁	F ₂₃₂	F ₂₃₃	F ₂₃₄	F ₂₃₅	F ₂₃₆	F ₂₃₇	F ₂₃₈	F ₂₃₉	F ₂₄₀	F ₂₄₁	F ₂₄₂	F ₂₄₃	F ₂₄₄	F ₂₄₅	F ₂₄₆	F ₂₄₇	F ₂₄₈	F ₂₄₉	F ₂₅₀	F ₂₅₁	F ₂₅₂	F ₂₅₃	F ₂₅₄	F ₂₅₅	F ₂₅₆	F ₂₅₇	F ₂₅₈	F ₂₅₉	F ₂₆₀	F ₂₆₁	F ₂₆₂	F ₂₆₃	F ₂₆₄	F ₂₆₅	F ₂₆₆	F ₂₆₇	F ₂₆₈	F ₂₆₉	F ₂₇₀	F ₂₇₁	F ₂₇₂	F ₂₇₃	F ₂₇₄	F ₂₇₅	F ₂₇₆	F ₂₇₇	F ₂₇₈	F ₂₇₉	F ₂₈₀	F ₂₈₁	F ₂₈₂	F ₂₈₃	F ₂₈₄	F ₂₈₅	F ₂₈₆	F ₂₈₇	F ₂₈₈	F ₂₈₉	F ₂₉₀	F ₂₉₁	F ₂₉₂	F ₂₉₃	F ₂₉₄	F ₂₉₅	F ₂₉₆	F ₂₉₇	F ₂₉₈	F ₂₉₉	F ₃₀₀	F ₃₀₁	F ₃₀₂	F ₃₀₃	F ₃₀₄	F ₃₀₅	F ₃₀₆	F ₃₀₇	F ₃₀₈	F ₃₀₉	F ₃₁₀	F ₃₁₁	F ₃₁₂	F ₃₁₃	F ₃₁₄	F ₃₁₅	F ₃₁₆	F ₃₁₇	F ₃₁₈	F ₃₁₉	F ₃₂₀	F ₃₂₁	F ₃₂₂	F ₃₂₃	F ₃₂₄	F ₃₂₅	F ₃₂₆	F ₃₂₇	F ₃₂₈	F ₃₂₉	F ₃₃₀	F ₃₃₁	F ₃₃₂	F ₃₃₃	F ₃₃₄	F ₃₃₅	F ₃₃₆	F ₃₃₇	F ₃₃₈	F ₃₃₉	F ₃₄₀	F ₃₄₁	F ₃₄₂	F ₃₄₃	F ₃₄₄	F ₃₄₅	F ₃₄₆	F ₃₄₇	F ₃₄₈	F ₃₄₉	F ₃₅₀	F ₃₅₁	F ₃₅₂	F ₃₅₃	F ₃₅₄	F ₃₅₅	F ₃₅₆	F ₃₅₇	F ₃₅₈	F ₃₅₉	F ₃₆₀	F ₃₆₁	F ₃₆₂	F ₃₆₃	F ₃₆₄	F ₃₆₅	F ₃₆₆	F ₃₆₇	F ₃₆₈	F ₃₆₉	F ₃₇₀	F ₃₇₁	F ₃₇₂	F ₃₇₃	F ₃₇₄	F ₃₇₅	F ₃₇₆	F ₃₇₇	F ₃₇₈	F ₃₇₉	F ₃₈₀	F ₃₈₁	F ₃₈₂	F ₃₈₃	F ₃₈₄	F ₃₈₅	F ₃₈₆	F ₃₈₇	F ₃₈₈	F ₃₈₉	F ₃₉₀	F ₃₉₁	F ₃₉₂	F ₃₉₃	F ₃₉₄	F ₃₉₅	F ₃₉₆	F ₃₉₇	F ₃₉₈	F ₃₉₉	F ₄₀₀	F ₄₀₁	F ₄₀₂	F ₄₀₃	F ₄₀₄	F ₄₀₅	F ₄₀₆	F ₄₀₇	F ₄₀₈	F ₄₀₉	F ₄₁₀	F ₄₁₁	F ₄₁₂	F ₄₁₃	F ₄₁₄	F ₄₁₅	F ₄₁₆	F ₄₁₇	F ₄₁₈	F ₄₁₉	F ₄₂₀	F ₄₂₁	F ₄₂₂	F ₄₂₃	F ₄₂₄	F ₄₂₅	F ₄₂₆	F ₄₂₇	F ₄₂₈	F ₄₂₉	F ₄₃₀	F ₄₃₁	F ₄₃₂	F ₄₃₃	F ₄₃₄	F ₄₃₅	F ₄₃₆	F ₄₃₇	F ₄₃₈	F ₄₃₉	F ₄₄₀	F ₄₄₁	F ₄₄₂	F ₄₄₃	F ₄₄₄	F ₄₄₅	F ₄₄₆	F ₄₄₇	F ₄₄₈	F ₄₄₉	F ₄₅₀	F ₄₅₁	F ₄₅₂	F ₄₅₃	F ₄₅₄	F ₄₅₅	F ₄₅₆	F ₄₅₇	F ₄₅₈	F ₄₅₉	F ₄₆₀	F ₄₆₁	F ₄₆₂	F ₄₆₃	F ₄₆₄	F ₄₆₅	F ₄₆₆	F ₄₆₇	F ₄₆₈	F ₄₆₉	F ₄₇₀	F ₄₇₁	F ₄₇₂	F ₄₇₃	F ₄₇₄	F ₄₇₅	F ₄₇₆	F ₄₇₇	F ₄₇₈	F ₄₇₉	F ₄₈₀	F ₄₈₁	F ₄₈₂	F ₄₈₃	F ₄₈₄	F ₄₈₅	F ₄₈₆	F ₄₈₇	F ₄₈₈	F ₄₈₉	F ₄₉₀	F ₄₉₁	F ₄₉₂	F ₄₉₃	F ₄₉₄	F ₄₉₅	F ₄₉₆	F ₄₉₇	F ₄₉₈	F ₄₉₉	F ₅₀₀	F ₅₀₁	F ₅₀₂	F ₅₀₃	F ₅₀₄	F ₅₀₅	F ₅₀₆	F ₅₀₇	F ₅₀₈	F ₅₀₉	F ₅₁₀	F ₅₁₁	F ₅₁₂	F ₅₁₃	F ₅₁₄	F ₅₁₅	F ₅₁₆	F ₅₁₇	F ₅₁₈	F ₅₁₉	F ₅₂₀	F ₅₂₁	F ₅₂₂	F ₅₂₃	F ₅₂₄	F ₅₂₅	F ₅₂₆	F ₅₂₇	F ₅₂₈	F ₅₂₉	F ₅₃₀	F ₅₃₁	F ₅₃₂	F ₅₃₃	F ₅₃₄	F ₅₃₅	F ₅₃₆	F ₅₃₇	F ₅₃₈	F ₅₃₉	F ₅₄₀	F ₅₄₁	F ₅₄₂	F ₅₄₃	F ₅₄₄	F ₅₄₅	F ₅₄₆	F ₅₄₇	F ₅₄₈	F ₅₄₉	F ₅₅₀	F ₅₅₁	F ₅₅₂	F ₅₅₃	F ₅₅₄	F ₅₅₅	F ₅₅₆	F ₅₅₇	F ₅₅₈	F ₅₅₉	F ₅₆₀	F ₅₆₁	F ₅₆₂	F ₅₆₃	F ₅₆₄	F ₅₆₅	F ₅₆₆	F ₅₆₇	F ₅₆₈	F ₅₆₉	F ₅₇₀	F ₅₇₁	F ₅₇₂	F ₅₇₃	F ₅₇₄	F ₅₇₅	F ₅₇₆	F ₅₇₇	F ₅₇₈	F ₅₇₉	F ₅₈₀	F ₅₈₁	F ₅₈₂	F ₅₈₃	F ₅₈₄	F ₅₈₅	F ₅₈₆	F ₅₈₇	F ₅₈₈	F ₅₈₉	F ₅₉₀	F ₅₉₁	F ₅₉₂	F ₅₉₃	F ₅₉₄	F ₅₉₅	F ₅₉₆	F ₅₉₇	F ₅₉₈	F ₅₉₉	F ₆₀₀	F ₆₀₁	F ₆₀₂	F ₆₀₃	F ₆₀₄	F ₆₀₅	F ₆₀₆	F ₆₀₇	F ₆₀₈	F ₆₀₉	F ₆₁₀	F ₆₁₁	F ₆₁₂	F ₆₁₃	F ₆₁₄	F ₆₁₅	F ₆₁₆	F ₆₁₇	F ₆₁₈	F ₆₁₉	F ₆₂₀	F ₆₂₁	F ₆₂₂	F ₆₂₃	F ₆₂₄	F ₆₂₅	F ₆₂₆	F ₆₂₇	F ₆₂₈	F ₆₂₉	F ₆₃₀	F ₆₃₁	F ₆₃₂	F ₆₃₃	F ₆₃₄	F ₆₃₅	F ₆₃₆	F ₆₃₇	F ₆₃₈	F ₆₃₉	F ₆₄₀	F ₆₄₁	F ₆₄₂	F ₆₄₃	F ₆₄₄	F ₆₄₅	F ₆₄₆	F ₆₄₇	F ₆₄₈	F ₆₄₉	F ₆₅₀	F ₆₅₁	F ₆₅₂	F ₆₅₃	F ₆₅₄	F ₆₅₅	F ₆₅₆	F ₆₅₇	F ₆₅₈	F ₆₅₉	F ₆₆₀	F ₆₆₁	F ₆₆₂	F ₆₆₃	F ₆₆₄	F ₆₆₅	F ₆₆₆	F ₆₆₇	F ₆₆₈	F ₆₆₉	F ₆₇₀	F ₆₇₁	F ₆₇₂	F ₆₇₃	F ₆₇₄	F ₆₇₅	F ₆₇₆	F ₆₇₇	F ₆₇₈	F ₆₇₉	F ₆₈₀	F ₆₈₁	F ₆₈₂	F ₆₈₃	F ₆₈₄	F ₆₈₅	F ₆₈₆	F ₆₈₇	F ₆₈₈	F ₆₈₉	F ₆₉₀	F ₆₉₁	F ₆₉₂	F ₆₉₃	F ₆₉₄	F ₆₉₅	F ₆₉₆	F ₆₉₇	F ₆₉₈	F ₆₉₉	F ₇₀₀	F ₇₀₁	F ₇₀₂	F ₇₀₃	F ₇₀₄	F ₇₀₅	F ₇₀₆	F ₇₀₇	F ₇₀₈	F ₇₀₉	F ₇₁₀	F ₇₁₁	F ₇₁₂	F ₇₁₃	F ₇₁₄	F ₇₁₅	F ₇₁₆	F ₇₁₇	F ₇₁₈	F ₇₁₉	F ₇₂₀	F ₇₂₁	F ₇₂₂	F ₇₂₃	F ₇₂₄	F ₇₂₅	F ₇₂₆	F ₇₂₇	F ₇₂₈	F ₇₂₉	F ₇₃₀	F ₇₃₁	F ₇₃₂	F ₇₃₃	F ₇₃₄	F ₇₃₅	F ₇₃₆	F ₇₃₇	F ₇₃₈	F ₇₃₉	F ₇₄₀	F ₇₄₁	F ₇₄₂	F ₇₄₃	F ₇₄₄	F ₇₄₅	F ₇₄₆	F ₇₄₇	F ₇₄₈	F ₇₄₉	F ₇₅₀	F ₇₅₁	F ₇₅₂	F ₇₅₃	F ₇₅₄	F ₇₅₅	F ₇₅₆	F ₇₅₇	F ₇₅₈	F ₇₅₉	F ₇₆₀	F ₇₆₁	F ₇₆₂	F ₇₆₃	F ₇₆₄	F ₇₆₅	F ₇₆₆	F ₇₆₇	F ₇₆₈	F ₇₆₉	F ₇₇₀	F ₇₇₁	F ₇₇₂	F ₇₇₃	F ₇₇₄	F ₇₇₅	F ₇₇₆	F ₇₇₇	F ₇₇₈	F ₇₇₉	F ₇₈₀	F ₇₈₁	F ₇₈₂	F ₇₈₃	F ₇₈₄	F ₇₈₅	F ₇₈₆	F ₇₈₇	F ₇₈₈	F ₇₈₉	F ₇₉₀	F ₇₉₁	F ₇₉₂	F ₇₉₃	F ₇₉₄	F ₇₉₅	F ₇₉₆	F ₇₉₇	F ₇₉₈	F ₇₉₉	F ₈₀₀	F ₈₀₁	F ₈₀₂	F ₈₀₃	F ₈₀₄	F ₈₀₅	F ₈₀₆	F ₈₀₇	F ₈₀₈	F ₈₀₉	F ₈₁₀	F ₈₁₁	F ₈₁₂	F ₈₁₃	F ₈₁₄	F ₈₁₅	F ₈₁₆	F ₈₁₇	F ₈₁₈	F ₈₁₉	F ₈₂₀	F ₈₂₁	F ₈₂₂	F ₈₂₃	F ₈₂₄	F ₈₂₅	F ₈₂₆	F ₈₂₇	F ₈₂₈	F ₈₂₉	F ₈₃₀	F ₈₃₁	F ₈₃₂	F ₈₃₃	F ₈₃₄	F ₈₃₅	F ₈₃₆	F ₈₃₇	F ₈₃₈	F ₈₃₉	F ₈₄₀	F ₈₄₁	F ₈₄₂	F ₈₄₃	F ₈₄₄	F ₈₄₅	F ₈₄₆	F ₈₄₇	F ₈₄₈	F ₈₄₉	F ₈₅₀	F ₈₅₁	F ₈₅₂	F ₈₅₃	F ₈₅₄	F ₈₅₅	F ₈₅₆	F ₈₅₇	F ₈₅₈	F ₈₅₉	F ₈₆₀	F ₈₆₁	F ₈₆₂	F ₈₆₃	F ₈₆₄	F ₈₆₅	F ₈₆₆	F ₈₆₇	F ₈₆₈	F ₈₆₉	F ₈₇₀	F ₈₇₁	F ₈₇₂	F ₈₇₃	F ₈₇₄	F ₈₇₅	F ₈₇₆	F ₈₇₇	F ₈₇₈	F ₈₇₉	F ₈₈₀	F ₈₈₁	F ₈₈₂	F ₈₈₃	F ₈₈₄	F ₈₈₅	F ₈₈₆	F ₈₈₇	F ₈₈₈	F ₈₈₉	F ₈₉₀	F ₈₉₁	F ₈₉₂	F ₈₉₃	F ₈₉₄	F ₈₉₅	F ₈₉₆	F ₈₉₇	F ₈₉₈	F ₈₉₉	F ₉₀₀	F ₉₀₁	F ₉₀₂	F ₉₀₃	F ₉₀₄	F ₉₀₅	F ₉₀₆	F ₉₀₇	F ₉₀₈	F ₉₀₉	F ₉₁₀	F ₉₁₁	F ₉₁₂	F ₉₁₃	F ₉₁₄	F ₉₁₅	F ₉₁₆	F ₉₁₇	F ₉₁₈	F ₉₁₉	F ₉₂₀	F ₉₂₁	F ₉₂₂	F ₉₂₃	F ₉₂₄	F ₉₂₅	F ₉₂₆	F ₉₂₇	F ₉₂₈	F ₉₂₉	F ₉₃₀	F ₉₃₁	F ₉₃₂	F ₉₃₃	F ₉₃₄	F ₉₃₅	F ₉₃₆	F ₉₃₇	F ₉₃₈	F ₉₃₉	F ₉₄₀	F ₉₄₁	F ₉₄₂	F ₉₄₃	F ₉₄₄	F ₉₄₅	F ₉₄₆	F ₉₄₇	F ₉₄₈	F ₉₄₉	F ₉₅₀	F ₉₅₁	F ₉₅₂	F ₉₅₃	F ₉₅₄	F ₉₅₅	F ₉₅₆	F ₉₅₇	F ₉₅₈	F ₉₅₉	F ₉₆₀	F<
----------------	----------------	----------------	---	---	---	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	----

[illegible]

2.24	2.26	1.70	2.23	2.24	2.25	2.26	2.27	2.28	2.29	2.30	2.31	2.32	2.33	2.34	2.35	2.36	2.37	2.38	2.39	2.40	2.41	2.42	2.43	2.44	2.45	2.46	2.47	2.48	2.49	2.50	2.51	2.52	2.53	2.54	2.55	2.56	2.57	2.58	2.59	2.60	2.61	2.62	2.63	2.64	2.65	2.66	2.67	2.68	2.69	2.70	2.71	2.72	2.73	2.74	2.75	2.76	2.77	2.78	2.79	2.80	2.81	2.82	2.83	2.84	2.85	2.86	2.87	2.88	2.89	2.90	2.91	2.92	2.93	2.94	2.95	2.96	2.97	2.98	2.99	3.00	3.01	3.02	3.03	3.04	3.05	3.06	3.07	3.08	3.09	3.10	3.11	3.12	3.13	3.14	3.15	3.16	3.17	3.18	3.19	3.20	3.21	3.22	3.23	3.24	3.25	3.26	3.27	3.28	3.29	3.30	3.31	3.32	3.33	3.34	3.35	3.36	3.37	3.38	3.39	3.40	3.41	3.42	3.43	3.44	3.45	3.46	3.47	3.48	3.49	3.50	3.51	3.52	3.53	3.54	3.55	3.56	3.57	3.58	3.59	3.60	3.61	3.62	3.63	3.64	3.65	3.66	3.67	3.68	3.69	3.70	3.71	3.72	3.73	3.74	3.75	3.76	3.77	3.78	3.79	3.80	3.81	3.82	3.83	3.84	3.85	3.86	3.87	3.88	3.89	3.90	3.91	3.92	3.93	3.94	3.95	3.96	3.97	3.98	3.99	4.00	4.01	4.02	4.03	4.04	4.05	4.06	4.07	4.08	4.09	4.10	4.11	4.12	4.13	4.14	4.15	4.16	4.17	4.18	4.19	4.20	4.21	4.22	4.23	4.24	4.25	4.26	4.27	4.28	4.29	4.30	4.31	4.32	4.33	4.34	4.35	4.36	4.37	4.38	4.39	4.40	4.41	4.42	4.43	4.44	4.45	4.46	4.47	4.48	4.49	4.50	4.51	4.52	4.53	4.54	4.55	4.56	4.57	4.58	4.59	4.60	4.61	4.62	4.63	4.64	4.65	4.66	4.67	4.68	4.69	4.70	4.71	4.72	4.73	4.74	4.75	4.76	4.77	4.78	4.79	4.80	4.81	4.82	4.83	4.84	4.85	4.86	4.87	4.88	4.89	4.90	4.91	4.92	4.93	4.94	4.95	4.96	4.97	4.98	4.99	5.00	5.01	5.02	5.03	5.04	5.05	5.06	5.07	5.08	5.09	5.10	5.11	5.12	5.13	5.14	5.15	5.16	5.17	5.18	5.19	5.20	5.21	5.22	5.23	5.24	5.25	5.26	5.27	5.28	5.29	5.30	5.31	5.32	5.33	5.34	5.35	5.36	5.37	5.38	5.39	5.40	5.41	5.42	5.43	5.44	5.45	5.46	5.47	5.48	5.49	5.50	5.51	5.52	5.53	5.54	5.55	5.56	5.57	5.58	5.59	5.60	5.61	5.62	5.63	5.64	5.65	5.66	5.67	5.68	5.69	5.70	5.71	5.72	5.73	5.74	5.75	5.76	5.77	5.78	5.79	5.80	5.81	5.82	5.83	5.84	5.85	5.86	5.87	5.88	5.89	5.90	5.91	5.92	5.93	5.94	5.95	5.96	5.97	5.98	5.99	6.00	6.01	6.02	6.03	6.04	6.05	6.06	6.07	6.08	6.09	6.10	6.11	6.12	6.13	6.14	6.15	6.16	6.17	6.18	6.19	6.20	6.21	6.22	6.23	6.24	6.25	6.26	6.27	6.28	6.29	6.30	6.31	6.32	6.33	6.34	6.35	6.36	6.37	6.38	6.39	6.40	6.41	6.42	6.43	6.44	6.45	6.46	6.47	6.48	6.49	6.50	6.51	6.52	6.53	6.54	6.55	6.56	6.57	6.58	6.59	6.60	6.61	6.62	6.63	6.64	6.65	6.66	6.67	6.68	6.69	6.70	6.71	6.72	6.73
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80																				

7.4. Aufstellung der Rechenprogramme.

Für Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit stand eine Rechenmaschine CD 3300 der Fa. Control Data im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung.

Mit folgenden Programmen wurden die Berechnungen durchgeführt.

1. $\sin^2\theta$ -Berechnung für die verschiedenen Kristallsysteme.
2. Ausgleichsrechnung zur Bestimmung der Gitterkonstanten.
3. Intensitätsumrechnung von Weißenbergaufnahmen.
4. Intensitätsumrechnungen von Precessionsaufnahmen.
5. Programm zur Lorentz- und Polarisationskorrektur für Daten vom Vierkreisdiffraktometer.
6. Programm für dreidimensionale Patterson- und Fourier-synthese.
7. Full-Matrix-Least-Squares - Programm mit isotropen oder anisotropen Temperaturfaktoren.
8. Abstände- und Winkelprogramm.
9. K-Kurvenberechnung.

Programmautoren:

1. - 3. Prof. Dr. H.G. v. Schnering, Universität Münster
4. Priv.-Doz. Dr. G. Thiele, Universität Erlangen-Nürnberg
5. - 9. Prof. Dr. H. Burzlaff und Dr. R. Böhme, Universität Erlangen-Nürnberg.

Für die Überlassung der Rechenprogramme danke ich den genannten Autoren. Den Herrn des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und für die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen.

8. Literaturverzeichnis.

- 1) R. J. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 24, 337 (1900).
- 2) J. H. Pratt, Z. anorg. allg. Chem. 9, 19 (1895).
- 3) T. Watanabé, M. Atoij und C. Okazaki, Acta Cryst. 3, 405 (1950).
- 4) J. L. Hoard und L. Goldstein, J. Chem. Phys. 3, 199 (1935).
- 5) R. Hoppe und C. Hebecker, Z. anorg. allg. Chem. 335, 85 (1965).
- 6) A. C. Hazell, J. Chem. Soc. 1963, 3459.
- 7) T. Watanabé, Y. Saito, R. Shiono und M. Atoij, Struct. Rep. 11, 393 (1947 - 48).
- 8) H. Kashiwagi, D. Nakamura und M. Kubo, J. Phys. Chem. 71, 4443 (1967).
- 9) T. G. Spiro, Inorg. Chem. 6, 569 (1967).
- 10) J. E. D. Davies und D. A. Long, J. Chem. Soc. 1968, 2050.
- 11) D. M. Adams und D. M. Morris, J. Chem. Soc. 1968, 694.
- 12) G. Thiele, K. H. Kilian, W. Weigl und K. Brodersen, Z. Naturforsch. 22b, 1217 (1967).
- 13) N. W. Alcock, Acta Cryst. 25A, 101 (1969).
- 14) L. Helmholtz, Z. Krist. 95, 129 (1936).
- 15) A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. 93, 161 (1915).
- 16) A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. 136, 358 (1924).
- 17) V. A. Sokolov und N. A. Tolstoij, Optika i Spektroskopiya, 1, 160 (1963).

- 18) W. N. Fadejev und P. J. Fedorov, Zh. Neorgan. Khim. 9, 2028 (1964).
- 19) T. J. Rowland und J. P. Bromberg, J. Chem. Phys. 29, 626 (1958).
- 20) S. Kauffmann und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 347, 318 (1966).
- 21) D. J. Meier und C. S. Garner, J. Chem. Phys. 18, 237 (1950).
- 22) G. Hägg und B. Jerslev, Experientia 2, 495 (1946).
- 23) G. Garton und H. M. Powell, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 84 (1957).
- 24) J. L. Hoard und L. Goldstein, J. Chem. Phys. 3, 645 (1935).
- 25) T. Barrowcliffe, I. R. Beattie, P. Day und K. Livingston, J. Chem. Soc. 1967, 1810.
- 26) I. R. Beattie, T. R. Gilson und G. A. Ozin, J. Chem. Soc. 1968, 2765.
- 27) M. Linhard, W. Manthey und K. Plieth, Z. Elektrochem. 57, 862 (1953).
- 28) T. Watanabé und M. Atoij, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3819 (1950).
- 29) F. A. Cotton, B. F. G. Johnson und R. M. Wing, Inorg. Chem. 4, 502 (1965).
- 30) B. Zaslow und R. E. Rundle, J. Phys. Chem. 61, 490 (1957).
- 31) M. G. B. Drew, D. F. Lewis und R. A. Walton, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 163 (1970).
- 32) A. Lamy, Ann. Chim. Phys. 67, 403 (1863).

- 33) M. M. Woolfson, Direct Methods in Crystallography, Clarendon Press, Oxford (1961).
- 34) A. B. Rey, Ion 7, 389 (1947).
- 35) R. A. Walton, Inorg. Chem. 7, 640 (1968).
- 36) D. P. Powell und N. Sheppard, J. Chem. Soc. 1959, 791.
- 37) D. P. Powell und N. Sheppard, J. Chem. Soc. 1961, 1112.
- 38) G. Newman und D. P. Powell, J. Chem. Soc. 1961, 477.
- 39) D. P. Powell und N. Sheppard, Spectrochim. Acta 17, 68 (1961).
- 40) A. D. Allen und C. V. Senoff, Canad. J. Chem. 43, 888 (1965).
- 41) G. W. Watt, J. T. Summers, E. M. Potrafke und E. R. Birnbaum, Inorg. Chem. 5, 857 (1966).
- 42) G. W. Watt und D. S. Klett, Inorg. Chem. 5, 1278 (1966).
- 43) M. E. Baldwin, J. Chem. Soc. 1960, 4369.
- 44) N. Tanaka, N. Sato und J. Fujita, Spectrochim. Acta 22, 577 (1966).
- 45) S. Ooi und H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan 36, 1037 (1963).
- 46) A. Nakahara, Y. Saito und H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan 25, 331 (1952).
- 47) H. M. Powell und F. A. Wells, J. Chem. Soc. 1935, 359.
- 48) H. P. Klug, E. Kummer und L. Alexander, J. Amer. chem. Soc. 70, 3064 (1948).
- 49) I. Lindqvist, Arkiv Kemi Mineral. Geol. 24A, 1 (1946).

- 50) C. Brosset, Z. anorg. allg. Chem. 235, 139 (1937).
- 51) D. E. Sands und A. Zalkin, Acta Cryst. 12, 723 (1959).
- 52) C. D. West, Z. Krist. 91, 181 (1935).
- 53) A. Bellanca, Periodico Mineral. 17, 59 (1948).
- 54) T. S. Khodashova, Zh. Struct. Khim. 1, 333 (1960).
- 55) F. Mach und W. Lepper, Z. analyt. Chem. 68, 40 (1926).
- 56) M. J. Buerger, Crystal Structure Analysis, J. Wiley & Sons Inc., New York (1960).
- 57) M. J. Buerger, X-Ray Crystallography, J. Wiley & Sons Inc., New York (1958).

Lebenslauf

Am 29. April 1943 wurde ich als Sohn des Rechtsanwalts Dr. jur. Heinrich Rath und seiner Ehefrau Anna, geb. Böckmann, in Nürnberg geboren.

Von September 1949 an besuchte ich die Loschgeschule in Erlangen. Vom 1. September 1954 an besuchte ich das Städtische Realgymnasium in Erlangen und verließ es am 17. Juli 1963 mit dem Reifezeugnis.

Im Wintersemester 1963/64 begann ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen das Studium der Chemie und bestand am 11. Juni 1969 das Diplom-Hauptexamen. Anschließend führte ich am Institut für Anorganische Chemie I in der Zeit von Juli 1969 bis November 1971 als Schüler von Priv.-Doz. Dr. G. Thiele vorliegende Doktorarbeit aus.

Seit 1. Mai 1970 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle tätig.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
